

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau

SP 62-501917

## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification <sup>4</sup> : C10M 135/00 // (C10M 135/00 C10M 135:02, 135:18, 135:36)	A1	(11) International Publication Number: WO 86/ 04601
		(43) International Publication Date: 14 August 1986 (14.08.86)
(21) International Application Number: PCT/US86/00176 (22) International Filing Date: 29 January 1986 (29.01.86) (31) Priority Application Number: 696,839 (32) Priority Date: 31 January 1985 (31.01.85) (33) Priority Country: US (71) Applicant: THE LUBRIZOL CORPORATION [US/ US]; 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092 (US). (72) Inventors: DiBIASE, Stephen, A. : 504 East 266th Street, Euclid, OH 44132 (US). DAVIS, Kirk, Em- er- son : 2105 Aberdeen Drive, Euclid, OH 44143 (US). (74) Agents: BOZICEVIC, Karl et al.; The Lubrizol Corpora- tion, 29400 Lakeland Boulevard, Wickliffe, OH 44092 (US).	(81) Designated States: AT (European patent), AU, BE (Eu- ropean patent), BR, CH (European patent), DE (Eu- ropean patent), DK, FI, FR (European patent), GB (European patent), IT (European patent), JP, NL (European patent), NO, SE (European patent). Published With international search report. With amended claims.	
(54) Title: SULFUR-CONTAINING COMPOSITIONS, AND ADDITIVE CONCENTRATES AND LUBRICATING OILS CONTAINING SAME		
(57) Abstract <p>Sulfur-containing, oil-soluble compositions which are useful as lubricating oil additives, particularly in lubricants containing little or no phosphorus. In one embodiment, the compositions of the invention comprise (A) at least one metal salt of at least one dithiocarbamic acid of the formula: <math>R_1(R_2)N-CSSH</math>, wherein <math>R_1</math> and <math>R_2</math> are each independently hydrocarbyl groups in which the total number of carbon atoms in <math>R_1</math> and <math>R_2</math> is sufficient to render the metal salt oil-soluble, (B) at least one oil-soluble sulfurized organic compound, and (C) at least one auxiliary corrosion-inhibitor. In other embodiments, the compositions also contain (D) at least one detergent/dispersant. Lubricating oil compositions containing the compositions of the invention exhibit improved oxidation-corrosion-inhibiting properties, anti-wear properties, and/or extreme pressure properties. Such lubricating compositions containing less than about 0.1% by weight of phosphorus also exhibit good compatibility with nitrile seals.</p>		

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 公表 昭和62年(1987)7月30日

⑨ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 10 M 131/00  
141/150

識別記号

庁内整理番号

2115-4H  
2115-4H※

審査請求 未請求  
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

(全 26 頁)

⑨ 発明の名称 硫黄含有組成物、および該硫黄含有組成物を含有する添加濃縮物および潤滑オイル

⑨ 特 願 昭61-500996

⑨ 翻訳文提出日 昭61(1986)9月30日

⑨ 出 願 昭61(1986)1月29日

⑨ 国際出願 FCT/US86/00176

⑨ 国際公開番号 WO86/04601

⑨ 国際公開日 昭61(1986)8月14日

優先権主張 ⑨ 1985年1月31日⑨ 米国(US)⑨ 696839

⑨ 発 明 者 デイビアゼ、ステファン エー アメリカ合衆国 オハイオ 44132 ユークリッド、イースト ト  
ウハンドレッドシックスステイシックス ストリート 504  
⑨ 出 願 人 ザ ルブリゾル コーポレーション アメリカ合衆国 オハイオ 44092 ウィクリフ、レックランド  
ジョン ブルバード 29400

⑨ 代 理 人 弁理士 山本 秀策

⑨ 指 定 国 A T (広域特許), A U, B E (広域特許), B R, C H (広域特許), D E (広域特許), D K, F I, F R (広域特許), G B (広域特許), I T (広域特許), J P, N L (広域特許), N O, S E (広域特許)

最終頁に続く

# 請求の範囲

1. (A) 次式の少なくとも1種のジチオカルバミン酸の少なくとも1種の金属塩:



ここでR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は各独立の炭化水素基で、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の炭素原子の総数は該金属塩を陰溶性にするのに十分な数である。

(B) 少なくとも1種の油溶性硫化有機化合物、および

(C) 少なくとも1種の補助的潤滑剤を、

を含有する油溶性組成物。

2. 前記ジチオカルバミン酸塩のR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が各独立にアルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリール、またはアラキル基である請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 前記R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>が少なくとも2炭素原子を含むアルキル基である請求の範囲第2項に記載の組成物。

4. 前記金属塩(A)の金属が多価金属である請求の範囲第1項に記載の組成物。

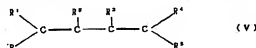
5. 前記硫化有機化合物が芳香族スルフィド、アルキルスルフィド、アルケニルスルフィド、芳香族ポリスルフィド、アルキルポリスルフィド、アルケニルポリスルフィド、硫化オレフィン、硫代カルボキシエステル、硫代エステルオレフィン、硫代オレフィン、又はそれらの混合物である請求の範囲第1項に記載の組成物。

6. 前記硫化有機化合物が硫化オレフィンである請求の範囲第5項に記載の組成物。

7. 前記硫化オレフィンが少なくとも1種のジエノフィールと少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとで構成される硫化ジエノフィールスーアルダー付加物である請求の範囲第6項に記載の組成物。

8. 前記ジエノフィールがα、β-エチレン不飽和脂肪族カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、ハライド、ニトリル、アルデヒド、ケトン、又はそれらの混合物を含有する請求の範囲第7項に記載の組成物。

9. 前記脂肪族共役ジエンが式(II)に相当する請求の範囲第7項に記載の組成物:



ここでRからR<sup>5</sup>は水素、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニルおよび置換フェニル基から成る1から3個の置換基がフェニル基に置換されており;又はR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は上に示されたもので、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>はアルキレン基であって共同して環状ジエンを形成する。

10. 前記R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>が水素であり、そしてR<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>

が各独立の水素、ハロ、または低級アルキルである請求の範囲第9項に記載の組成物。

11. 前記ジエノフィールが、少なくとも1個、しかし2個を超えない-C(O)OR、基を含み該基のRが約40炭素原子までの飽和脂肪族アルコールの残基であることによりさらに特徴づけられる請求の範囲第8項に記載の組成物。

12. 前記ジエンがビベリレン、イソプレン、メチルイソブレン、クロロプレン、1, 3-ブタジエン、またはそれらの混合物である請求の範囲第9項に記載の組成物。

13. 前記ジエンが、1, 3-ブタジエンである請求の範囲第12項に記載の組成物。

14. 前記ジエノフィールがアクリル酸またはメタクリル酸のエステルである請求の範囲第12項に記載の組成物。

15. 前記硫化ジエールス-アルダー付加物(B)が硫黄とジエールス-アルダー付加物との約0.5:1から約10:1のモル比での反応生成物を含有する請求の範囲第7項に記載の組成物。

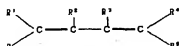
16. 硫黄のジエールス-アルダー付加物に対する前記モル比が約4:1を下まわる請求の範囲第15項に記載の組成物。

17. 硫黄のジエールス-アルダー付加物に対する前記モル比が約1:1を下まわる請求の範囲第15項に記載の組成物。

18. (A)と(B)との前記重量比が約1:10から約50:1の範囲である請求の範囲第1項に記載の組成物。

19. 前記補助的腐食阻害剤(C)がジメルカプトチアジア

エチレン不飽和脂肪族カルボン酸エステル類、カルボキシアミド類、ケトン類、アルデヒド類、ニリル類およびハライド類から成る群から選択され、該脂肪族共役ジエンは次式に相当する:



ここで R<sup>1</sup>からR<sup>4</sup>は水素、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニル、および置換フェニル基から成る群から独立に選択され、該置換フェニル基では1からR<sup>4</sup>に相当する1から3個の置換基がフェニル基に取換されてあり;又はR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は上記のとおりであり、そしてR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>はアルケン基であって共同して環状化合物を形成する。

24. 前記R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>がそれぞれ少なくとも約2個の炭素原子を含む請求の範囲第23項に記載の組成物。

25. 前記R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>がそれぞれ水素であり、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>が各独立の水素、クロロ、又は低級アルキルである請求の範囲第23項に記載の組成物。

26. 前記ジエノフィールが、少なくとも1個、しかし2個を超えない-C(O)OR、を含む、該基においてRは約40炭素原子までの不飽和脂肪族アルコールの残基であることによりさ

ザールの少なくとも1種の油溶性誘導体である請求の範囲第1項に記載の組成物。

20. 少なくとも1種の油溶性分散剤/界面活性剤(D)をも含む請求の範囲第1項に記載の組成物。

21. 少なくとも1種の灰を生じる界面活性剤と少なくとも1種の清灰界面活性剤との混合物を含む請求の範囲第20項に記載の組成物。

22. 油性オイル組成物を調整するのに有用な組成物であって、

(A) 次次の少なくとも1種のジチオカルバミン酸の少なくとも1種の油溶性金属塩;



ここで該金属は2価金属であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は各独立のアルキル基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>の炭素原子の総数は該塩を油溶性にするのに十分な数である。

(B) 少なくとも1種の油溶性硫化オレフィン、および

(C) 少なくとも1種の補助的腐食阻害剤、

を含有する組成物。

23. 前記硫化オレフィンが硫黄と少なくとも1種のジエールス-アルダー付加物との反応生成物を含有し、該硫黄の該付加物に対するモル比が約4:1を下まわる請求の範囲第22項に記載の組成物であって、該付加物は實質的に少なくとも1種のジエノフィールと少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとの1:1の付加物から成り、該ジエノフィールはα, β-

らに特徴づけられる請求の範囲第23項に記載の組成物。

27. 前記ジエンがビベリレン、イソプレン、メチルイソブレン、クロロプレン、1, 3-ブタジエン、またはそれらの混合物である請求の範囲第25項に記載の組成物。

28. 前記ジエノフィールがアクリル酸またはメタクリル酸のエステルである請求の範囲第26項に記載の組成物。

29. 前記金属が亜鉛である請求の範囲第23項に記載の組成物。

30. 前記腐食阻害剤がジメルカプトチアジアゾールの少なくとも1種の油溶性誘導体である請求の範囲第22項に記載の組成物。

31. 前記硫化オレフィン(B)がモノハロゲン化イオウのオレフィンとの、次いでアルカリ金属モノスルフィドおよび遊離硫黄との反応により得られる多硫化オレフィンを含有する請求の範囲第22項に記載の組成物。

32. 前記硫化オレフィン(B)がオレフィンと硫化水素および硫黄との反応により調整される請求の範囲第22項に記載の組成物。

33. 少なくとも1種の界面活性剤/分散剤(D)をも含む請求の範囲第22項に記載の組成物。

34. 少なくとも1種の灰を生じるマグネシウム含有界面活性剤を含む請求の範囲第23項に記載の組成物。

35. 實質的に不溶性で適量体性の掃取剤を含む、請求の範囲第1項に記載の組成物を約20から約90重量%の割合で含有

する添加物。

36. 実質的に不活性で通常液体の稀釈剤を含む、請求の範囲第20項に記載の組成物を約20から約30重量%の割合で含有する添加物。

37. 実質的に不活性で通常液体の稀釈剤を含む、請求の範囲第22項に記載の組成物を約20から約90重量%の割合で含有する添加物。

38. 実質的に不活性で通常液体の稀釈剤を含む、請求の範囲第33項に記載の組成物を約20から約90重量%の割合で含有する添加物。

39. 潤滑粘度を有するオイルを主成分として、請求の範囲第1項に記載の組成物を少量であるが特性を改善する量含有する潤滑オイル組成物。

40. リンを約 0.1重量%を下回る割合で含有する請求の範囲第39項に記載の潤滑オイル組成物。

41. リンをジチオリン酸塩として約 0.1重量%を下回る割合で含有する請求の範囲第39項に記載の潤滑オイル組成物。

42. 実質的にリンを含まない請求の範囲第39項に記載の潤滑オイル組成物。

43. 潤滑粘度を有するオイルを主成分として、請求の範囲第20項に記載の組成物を少量であるが特性を改善する量含有する潤滑オイル組成物。

44. 潤滑粘度を有するオイルを主成分として、請求の範囲第22項に記載の組成物を少量であるが特性を改善する量含有する潤滑オイル組成物。

## 明 細 書

発明の名称：硫黄含有組成物、および該硫黄含有組成物を含む潤滑オイル

## 技術分野

本発明は、硫黄含有組成物に関する。この硫黄含有組成物は抽油性であり、潤滑オイルの添加剤、特にリンをほとんど含有しないかもしくは全く含有しない潤滑オイルの添加剤として有用である。さらに詳しくは、本発明は、リンをほとんど含有しないかもしくは全く含有しない潤滑剤、および少なくとも一種のジチオカルバミン酸金属塩、少なくとも一種の硫黄有機化合物、および少なくとも一種の補助潤滑剤を含む組成物に関する。

## 発明の背景

有機化合物の硫化により調製される種々の組成物、そして特にオレフィンおよびオレフィン含有化合物は、業界でこれらの生成物を含有する潤滑剤のかたちで知られている。イソブテン、ジイソブテンおよびトリイソブテンのようなオレフィン類を、種々の条件下で硫黄と反応させて得られる典型的な硫化化合物は、例えば、ケミカルレビュー (Chemical Rev

有する潤滑オイル組成物。

45. 潤滑粘度を有するオイルを主成分として、請求の範囲第33項に記載の組成物を少量であるが特性を改善する量含有する潤滑オイル組成物。

46. 前記硫化化合物 (B) が硫化ディールスアルダー付加物であり、硫黄の付加物に対するモル比が約 1 : 1 を下回り、そして該金属塩 (A) が遊離型である請求の範囲第40項に記載の潤滑組成物。

1955) 65, 237 頁 (1965) に記載されている。その他の文献では、このようなオレフィン類と硫化水素および元素硫黄とを反応させて主としてメルカプタン類を生成させる反応が記載されている。この反応では、スルフィド類、ジスルフィド類および高級ポリスルフィド類もまた、副生成物として生成する。このような反応は、ジャーナル オブ アメリカン ケミカル ソサエティ (J. Am. Chem. Soc.) 60, 2452 頁 (1938) および米国特許第 3,221,056 号、第 3,419,614 号および第 4,191,659 号に開示されている。米国特許第 3,419,614 号では、メルカプタンの収率を上げるための方法が開示されている。それによれば、オレフィンと、硫化水素および硫黄とを種々の塩基性物質の存在下、高温で反応させる。米国特許第 4,191,659 号はオレフィンの硫黄と硫化水素混合物との高温下、触媒存在下での反応に続いてアルカリ金属硫化物で処理することによる硫化組成物の調製を記載している。潤滑組成物への添加物としての硫化炭素油および合成油の使用は、例えば米国特許第 2,299,813 号および第 4,360,438 号などの文献で示されている。

ディールスアルダー付加物は硫化されて硫黄含有組成物を形成することができ、この硫黄含有組成物は、特に、種々の潤滑オイルの極圧および抗摩耗添加物として有用であることもまた知られている。米国特許第 3,632,566 号および再発行特許第 27,331 号には、このような硫化ディールスアルダー付加物およびこの付加物を含む潤滑剤の開示がある。これ

らの特許では、硬質のディールス-アルダー付加物に対する比はモル比で約 0.5:1.0 から 10.0:1.0 であることが記載されている。これらの特許では、組成物中に安定な硬質をできる限り多量に使用することが通常望ましく、そのため、1モル過剰量の硬質が通常用いられる。上記特許に開示された潤滑組成物は、潤滑組成物の性質を向上させるために通常使用されるその他の添加物を含有していてもよい。このような添加剤としては、例えば、分散剤、清浄剤、極圧剤、および摩擦低減-抗摩耗添加剤などがある。しかし、潤滑剤の使用目的によっては、上記金属基組成物は、多目的の添加剤としては必ずしも充分ではなかった。

有機リンおよび金属有機リン化合物が、極圧剤および抗摩耗剤として潤滑オイル中に広く使用されている。このような化合物としては、硫化リンとテルベンチンの反応生成物のようなホスホニウム硫化水素類；ジ硫化水素置換フォスファイトおよびトリ硫化水素置換フォスファイトを含むリンエステル類；およびジアルキルジチオリン酸亜鉛のようなジチオリン酸金属塩が包含される。有機リン化合物、そして特にジアルキルジチオリン酸金属塩類を使用することに関連する毒性の問題ゆえに、リンを低レベルで含有し、しかも許容しうる酸化抑制および抗摩耗特性を有する潤滑組成物を開発する必要があり、リンを低レベルで含有する潤滑剤は、リンがガソリンエンジンからの排出を制御するのに使用される触媒コンバーターに対して触媒毒を示す傾向にあるという観点

からも望ましい。

ジチオカルバミン酸の多価金属塩類が知られており、これらはオイル添加物として有用であることが述べられている。これらの塩類は、オイルの好ましくない金属成分を引くはなす役割と、抗酸化剤として働く2つの役割とを有する。潤滑オイルには、個々のジチオカルバミン酸多価金属塩類と他の化学添加剤との組合せを含有することが記載されている。この化学添加剤は、前記ジチオカルバミン酸塩類と組み合わせることで潤滑オイルに添加されたときに所望の改善された性質を喚起するものである。例えば、米国特許第 2,999,813号には、硫化低油およびジチオカルバミン酸多価金属塩類を含有する潤滑組成物が開示されている。より好ましくは、この組成物は、ナフタン脂肪族の鉛石鹸を含有する。硫酸、ジチオカルバミン酸類の金属塩類およびカップリング剤を含有する潤滑組成物の製造法は、米国特許第 2,265,851号に開示されている。前記カップリング剤としては、例えば、アルコール類、エステル類、ケトン類およびその他の安定な酸含有物質がある。米国特許第 2,394,536号には、有機スルフィド類およびジチオカルバミン酸の塩類を含む潤滑オイル組成物が開示されている。有機スルフィド類は、通常、式(R)<sub>2</sub>(S)<sub>2</sub>で示され、ここで、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は脂肪族であり、nは1、2または3である。

米国特許第 2,805,995号にはアミノジチオカルバミン酸塩塩体を潤滑オイル組成物に使用する開示がある。そして、

米国特許第 2,947,693号には、潤滑オイル類を調製するのに有用な油溶性の添加組成物を調製するのにジチオカルバミン酸多価金属塩類の配合物を使用するのが有利であることが述べられている。

### 発明の要旨

次の(A)および(B)を含有する油溶性組成物が開示されている：

(A) 次式の少なくとも一種のジチオカルバミン酸の少なくとも一種の金属塩；



ここで、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、それぞれ独立して炭化水素基であり、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の炭素原子の総数はこの金属塩が油溶性となるのに充分な数である。

(B) 少なくとも1種の油溶性硫化有機化合物、および

(C) 少なくとも1種の補助潤滑剤。

硫化有機化合物は一般的には、芳香族スルフィド、アルキルスルフィド、アルケニルスルフィド、芳香族ポリスルフィド、アルキルポリスルフィド、アルケニルポリスルフィド、硫化オレフィン、硫化カルボン酸エステル、硫化エステル、酸化オイル、またはそれらの混合物から選択される。補助コージオン潤滑剤の特別の例はジメルカプトアジゾールの油溶性誘導体である。本発明の組成物はまた少な

くとも1種の油溶性分散剤または界面活性剤を含んでよい。本発明の油溶性の組成物を含有する潤滑剤添加物および潤滑オイル組成物もまた開示されている。本発明の油溶性組成物は、特に、リンをほとんど含有しないかもしくはリンを全く含有しない潤滑オイルに特に有用である。

### 最も望ましい実施形態の詳細な説明

本発明の油溶性組成物の成分(A)は次式の少なくとも一種のジチオカルバミン酸の少なくとも一種の金属塩である：



ここで、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、それぞれ独立して炭化水素基であり、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>の炭素原子の総数はこの金属塩が油溶性となるのに充分な数である。

炭化水素基R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルカリール基またはアラルキル基でありうる。R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は共同してポリメチレンおよびアルキル置換ポリメチレン基である基を形成し、それにより窒素とともに環状化合物を形成してもよい。通常、前記アルキル基は、少なくとも2個の炭素原子を有する。前記金属塩の金属は、一部の金属であっても多価金属であってもよい。しかし、一般に所望のアルカリ金属塩を含有するオイル溶液を調製するのが困難であるため、多価金属がより好ましい。適当な多価金属としては、例えば、アルカリ土類金属、亜鉛、カドミウム、マ

グネシウム、錳、モリブデン、鉄、銅、ニッケル、コバルト、クロム、鉛などが含まれる。第Ⅱ族金属がより好ましい。

本発明の油溶性組成物に用いられるジチオカルバミン酸金属塩を選択する際には、その金属塩が十分に油溶性である限り、 $R_1$ および金属は自由に選択される。ミネラルベースストックの性質およびタイプ、および処理剤油オイルの目的とする供給時のタイプは、金属塩の選択に重要な影響を与える。

ジチオカルバミン酸金属塩の混合物もまた本発明に有用であると考えられる。このような混合物は、まずジチオカルバミン酸の混合物を調製した後、この酸混合物を金属塩に変えるか、または、種々のジチオカルバミン酸の金属塩を調製してこれらを混合することにより調製される。つまり、本発明組成物に近み入れられる混合物は、異なるジチオカルバミン酸金属塩化合物の単なる物理的混合物であるか、または、同一の多価金属原子に結合した異なるジチオカルバミン酸塩のグループである。

アルキル基の例としては、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル、ドデシル、トリデシル、ペンタデシルおよびヘキサデシル基があり、これらの異性体も包含される。シクロアルキル基の例としては、シクロヘキシルおよびシクロヘプタシル基が、そしてアラルキル基の例としては、ベンジルおよびフェニルエチル基が含まれる。ポリメチレン基の例としては、ペンタおよびヘキサメ

チレン基が含まれ、そしてアルキル置換ポリメチレン基の例としては、メチルペンタメチレン基、ジメチルペンタメチレン基などが含まれる。

本発明の組成物の成分(A)として有用なジチオカルバミン酸金属塩の特定例としては、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジ(2-エチルヘキシル)ジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸カドミウム、ジオクチルジチオカルバミン酸カドミウム、オクチル-ブチルジチオカルバミン酸カドミウム、ジブチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジオクチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジセチルジチオカルバミン酸カドミウム、ジアミルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジイソプロピルジチオカルバミン酸ナトリウムなどが包含される。

本発明の組成物に用いられる種々のジチオカルバミン酸金属塩は、当業者に公知であり既知の手法により調製される。本発明の油溶性組成物の成分(B)は、少なくとも1種の油溶性炭化有機化合物を含有する。市販の種々の炭化有機化合物が本発明組成物の成分(B)に利用でき、これらの化合物は一般に次式で表される：

R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>

(B)

ここでR<sub>2</sub>は炭素であり、xは1から約10の値の数であり、R<sub>3</sub>とは同一または異なる有機基である。この有機基は炭化水素基または置換炭化水素基でありうる。この置換炭化水素基は、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、ア

ルカノエート、チアゾール、イミダゾール、ホスフォロチオン酸塩、β-ケトアルキル基などを含む。この実質的な炭化水素基は、他の置換基、例えばハロゲン、アミノ、ヒドロキシ、メルカプト、アルコキシ、アリアルオキシ、チオ、ニトロ、硫黄、カルボニル、カルボニルエステルなど、を有し得る。

本発明の組成物における成分(B)として有用な炭化組成物のタイプの特定例には芳香族スルフィド、アルキルスルフィド、アルケニルスルフィド、芳香族ポリスルフィド、アルキルポリスルフィド、アルケニルポリスルフィド、酸化オレフィン、炭化オレフィン、炭化エステル、炭化エステルオレフィン、炭化オイル、およびそれらの混合物が含まれる。このような油溶性炭化組成物の調製は公知の文献に述べられている。

本発明に用いられる炭化有機化合物はジベンジルスルフィド、ジキシルスルフィド、ジセチルスルフィド、ジパラフィンワックススルフィド、ジバフィンワックスポリスルフィド、分解ワックスと発現硫黄とで得られるスルフィド類などの芳香族スルフィドおよびアルキルスルフィドであり得る。芳香族スルフィドおよびアルキルスルフィドを調製する1つの方法に炭素化炭化水素の無機スルフィドの結合が含まれ、これにより2つの分子の各炭素原子がはずれ、そして各分子の結合可能な原子が二価硫黄原子に結合する。一般にこの反応は元素硫黄に結合する。

本発明の組成物で有用なジアルケニルスルフィドの例は米

国特許第2,446,072号に述べられている。これらのスルフィドは、亜鉛または銅の金属（一般に酸塩の形で）の存在下で、3から12個の炭素原子を含むオレフィン炭化水素を、元素硫黄とを反応させることにより調製できる。この型のスルフィドの例に6,6'-ジチオビス(5-メチル-1-ノナ-2-2-ブチニルモノスルフィド、2-ブチニルジスルフィド、2-メチル-2-ブチニルモノスルフィドおよび2-メチル-2-ブチニルジスルフィド)がある。

本発明の組成物における成分(B)として有用な炭化オレフィンには、オレフィン（好ましくは3〜6炭素原子を含む）またはそれに由来する低分子量のポリオレフィン、硫黄、一塩化硫黄および/または二塩化硫黄、炭化水素などの硫黄含有化合物と反応させることにより調製される。炭化オレフィンがある。

本発明の組成物に用いられる炭化有機化合物は、底油、ラード油、脂肪族アルコールと脂肪族または脂肪族アルコールと由来するカルボニルエステル（例えばオレイン酸メリスチルおよびオレイン酸オレイル）、マコウクジラ油、合成マコウクジラ油置換体、および合成不飽和エステルまたはグリセリド、を含む天然油または合成油の処理により調製されるであろう炭化オイルである。安定な炭化鉱物置換オイルは、適切な鉱物置換油を約1〜5%の硫黄と、約175℃を超える温度で好ましくは約200℃〜約260℃の温度で長時間加熱して同時に好ましい実質的な反応生成物

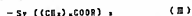
を得ることにより得られる。このようにして酸化された脂肪族炭素油は、パラフィン、ナフテン、またはその混合ペーシ組成物から得られる留分物または凝縮油であろう。同様に、酸化ラード油のような酸化脂肪油は、ラード油を約10〜15%の硫酸と約150℃の温度で均一な生成物を得るのに充分な時間加熱することにより得られることができる。

本発明の組成物で有用な酸化脂肪族エステルは、硫酸、硫酸モノグリドル、および/または硫酸ジグリドルを不飽和脂肪族エステルと高温で反応させることにより調製できる。典型的なエステルにパルミトリン酸、オレイン酸、リノール酸、ペトリン酸、パルメチン酸、リノール酸、リノレン酸、エリステアリン酸、リカニン酸などの、 $C_{10}$ 〜 $C_{24}$ の不飽和脂肪族の $C$ 、 $-C_{10}$ アルキルエステルがある。トル油、亜麻仁油、オリーブ油、ひまし油、ピーナツ油、菜種油、魚油、マッコウジラ油などの動物脂肪および植物油から得られるような混合不飽和脂肪族エステルから調製される酸化脂肪族エステルもまた有用である。酸化される脂肪族エステルの特別にラウリル、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、オレイン酸ラウリル、オレイン酸セチル、リノール酸セチル、リノール酸ラウリル、オレオリノール酸ラウリル、オレオステアリン酸ラウリルおよびアルキルグリセリドがある。

本発明の組成物の成分(8)に用いられる有機硫酸含有化合物の他の例に、オレフィンモノ、ジカルボン酸の酸化脂肪族

エステルがある。例えば炭素原子1から30の脂肪族アルコールは、アクリル酸、メタクリル酸、2,4-ペンタジエン酸などのモノカルボン酸、またはフマル酸、マレイン酸、ムコニ酸などの、エステル化に用いることができる。これらのエステルの酸化は元素硫酸、一塩化硫酸および/または二塩化硫酸で行われる。

本発明の組成物に用いることができる酸化有機化合物の他の群に次の一般式で示されるジエステルスルフィドがある：



ここでxは約2から約5、yは1から約6、好ましくは1から約3であり、そしてRは約4から約20個の炭素原子を有するアルキル基である。このR基は、本発明の組成物の油への溶解性を保つに充分大きい直鎖基または分枝鎖である。典型的なジエステルには、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸およびヘキサン酸などのチオジアルカン酸の、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプタシル、オクタシル、ノニル、デシル、トリデシル、ミリスチル、ペンタデシル、セチル、ヘプタデシル、ステアシル、ラウリル、およびエイコシルジエステルがある。ジエステルスルフィドのうち、特定の例が3,3'-チオジプロピオン酸ジラウリルである。

一つの好ましい実施態様では、本発明の組成物に用いられる酸化有機化合物に酸化オレフィンが含まれる。例えば有機ポリスルフィドは、米国特許第2,708,199号に従って、4またはそれ以上の炭素原子を含むオレフィンをスルホクロル化

し、さらに無機硫酸ポリスルフィドで処理することにより調製される。

1つの実施態様として、酸化オレフィンは、(1)一塩化硫酸と化学量論的に過剰の低炭素原子オレフィンとを反応させること、即得られた生成物を、アルコール-水溶液系中モル比2:1を越えない遊離硫酸の存在下で、アルカリ金属スルフィドで処理すること、および(2)この生成物を無機塩基と反応させることにより、得られる。この手順は米国特許第3,471,404号に示されており、従って米国特許第3,471,404号の開示を、酸化オレフィンのこの調製手順と生成した酸化オレフィンについての議論に対して、ここで引用文献として採用する。一般にオレフィン反応物は約2から5個の炭素原子を含み、例としてエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、アミレンなどがある。簡単に述べると、最初の段階で、一塩化硫酸を一塩化硫酸1モル当り1から2モルのオレフィンと反応させ、そして反応を約20から80℃の温度で反応物を混合して行われる。第2段階では、第1段階の生成物をアルカリ金属好ましくはナトリウムスルフィド、および硫酸と反応させる。この混合物は、硫酸1グラム原子当り約2.2モルまでの金属スルフィドから成り、そして第1段階の生成物に対するアルカリ金属スルフィドのモル比は、第1段階の生成物1モル当り約0.8から約1.2モルの金属スルフィドである。一般に、第2段階はアルコールまたはアルコール-水溶液の存在下、還流条件下で行われる。このプロセスの第3段階は、約

1から約3%の硫酸を含むホスホ酸化オレフィンと無機塩基との水溶液中で反応である。酸化ナトリウムのようなアルカリ金属の水酸化物が使用される。この反応は硫酸含量が0.5%を下まわらずまで続けられ、そして反応は約1から24時間の間、還流条件下で行われる。

本発明の組成物に有用な酸化オレフィンはまた、高圧下、触媒存在下でオレフィン化合物と、硫酸と酸化水素との混合物とを反応させ、次いで低沸点物質を除去することにより調製される。本発明に有用な酸化有機化合物の調製の手順は、米国特許第4,191,659号に示されており、この開示を有用な酸化有機化合物の調製法の記述についてここで引用文献として採用する。本特許で述べている付属的な最終段階は、活性硫酸の除去、例えばアルカリ金属スルフィド処理による除去である。

この方法により酸化されそして本発明の組成物に用いられるオレフィン化合物は自然界に広く分布している。それらは少なくとも1つのオレフィン二重結合を有しており、それは非芳香族二重結合と定義される。すなわち2つの脂肪族炭素原子を連結するものである。最も広い解釈では、このオレフィンは次式で示される：



ここでR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のそれぞれは水素または有機基である。一般に、上式において水素でないRは-C(R<sup>5</sup>)、-COOR<sup>6</sup>、-COR(R<sup>7</sup>)、-COOR(R<sup>8</sup>)、-COOR、-CN、-X、-YR<sup>9</sup>または-Arなどの基により置換されるであろう。

ここで各R<sup>1</sup>は独立に水素、アルキル、アルケニル、アリー  
ル、置換アルキル、置換アルケニル、または置換アリー  
ルであるが、但しどの二つのR<sup>1</sup>基もアルキルまたは置換アル  
キルであり得、それにより約12個までの炭素原子の型を形成  
する；

R<sup>2</sup>は1当量の金属カチオン（好ましくは第1族または第2  
族、例えばナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム）；

Xはハロゲン（例えば塩素、臭素、またはヨウ素）；

Yは炭素または2価硫黄

R<sup>3</sup>は炭素原子が約12個までのアリール基または置換アリー  
ル基。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のどの2つも共にまたアルキレン基ま  
たは置換アルキレンを形成し得る；すなわち、オレフィン化  
合物は脂環式となり得る。

上述の置換成分中の置換基の性質は通常厳密なものでもなく、  
どの置換基も、初等環境と和合するものまたは和合し得るもの  
で、意図する反応条件下で妨害しないものであれば有用で  
ある。従って、用いられる反応条件下で有害的に分解するほど  
不安定な置換化合物は考慮されない。しかし、ケトまたは  
アルデヒドのような置換基はうまく硫化である。適切な  
置換基の選択は当業者に知られており、または基礎実験でわか  
る。そのような置換基の典型は、上述の成分の他にヒドロ  
キシ、アミノ、アミノ、スルホニル、スルフィニル、スル  
ホニル酸塩、ニトロ、リン酸塩、亜リン酸塩、アルカリ金属メ

ロになるようなレベルで入れられる。半連続操作および連続  
操作では、これらは物質収支に基づく限りの様な比でも混  
ぜ合わせられ、これらの比率の間の量で精製されるように存  
在する。従って、例えば、もし最初反応容器に硫黄だけを  
入れる場合、オレフィン化合物と硫化水素は所望の比に達す  
るような比で加え増やしていく。

硫化反応が起こる温度範囲は一般に約50℃〜350℃である。  
好ましい範囲は約100℃〜200℃、約125℃〜180℃が最も  
適当である。反応は高圧下で行われる；これは部分自発的  
の圧力であり通常そうである（すなわち反応の進行の間に自然  
に生じる圧力）が、また外から加圧しても良い。反応の間に  
生じる正確な圧力は、系の設計と操作、反応温度、および反  
応物と生成物の蒸気圧などの因子に依存し、そしてそれは反  
応の間に変動するであろう。

反応混合物に硫化触媒として有用な物質を入れることはし  
ばしば有利である。これらの物質は酸性、塩基性または中性  
であろう。有用な中性物質および酸性物質は“スーパーフィ  
ルトロー”のような酸性化粘土、γ-アルミニウム水酸、  
ジアルキルジチオアルド、およびリン酸ベンタスルフィドの  
ようなリン酸スルフィドがある。

好ましい触媒は塩基性物質である。これらは水酸化ナトリ  
ウム、硫化カルシウムおよび硫化ナトリウムなどの無機酸  
化物や無機塩である。しかし、最も望ましい塩基性触媒はア  
ンモニウムやアミンを含む窒素塩である。アミンは一般に、

ルカブトなどのいずれかである。

オレフィン化合物は通常、水素でないが独立にアルキ  
ル、アルケニル、またはアリールであるか、または（頻繁で  
はないが）相当する置換基であるものである。モノオレフィ  
ン化合物およびジオレフィン化合物、特に前者、が好ましく  
またとくに末端モノオレフィン硫化水素、すなわち、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>  
が水素でR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>がアルキルまたはアリール、特にアルキル（  
すなわちオレフィンが脂肪族である）である化合物が好まし  
い。炭素原子が約3から30、特に約3から16（最も頻繁には  
3より少ない）を有するオレフィン化合物が特に望ましい。  
イソブテン、プロピレン、およびそれらの二量体、三量体、  
四量体およびそれらの混合物は、特に好ましいオレフィン化  
合物である。これらの化合物のうち、イソブテンとジイソ  
ブテンは、それらの有用性と、それから分離される特に  
高い硫黄含有組成物のために、特に望ましい。

市販の硫黄と硫化水素が通常この硫化反応の目的に使われ、  
そして通常含まれている不純物は好ましくない結果を与えない。  
従って、市販のジイソブテンは本質的に2つの異性体を  
含んでいると信じられており、そしてこの混合物が本発明に  
従って用いられる。

オレフィン化合物1モル当りの硫黄と硫化水素の量は、そ  
れぞれ約0.3〜3.0グラム原子、そして約0.1〜1.5モルで  
ある。好ましい範囲はそれぞれ約0.5〜2.0グラム原子と約  
0.4〜1.25モルである。四分操作において、反応物はこの範

二級および三級硫化水素化アミンがあり、ここで硫化水素基  
はアルキル、アリール、アラキル、アルカリルなどであり、  
約1〜20個の炭素原子を含む。適当なアミンにはアニリン、  
ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ドデシルアミン、ナフ  
チルアミン、脂肪アミン類、N-エチルジプロピルアミン、  
N-フェニルベンジルアミン、N,N-ジエチルプロピルアミン、  
m-トリイソジンおよび2,3-キネリジンがある。さらに有用  
なものに、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピペリジン、  
ピリジンおよびキノリンなどの複素環式アミンがある。

好ましい塩基性触媒には、アンモニウム、およびアルキル基  
に約1〜8個の炭素原子を有する一級、二級および三級アル  
キルアミンが含まれる。この型の代表的アミンはメチルアミ  
ン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジ  
エチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、  
トリ-n-オクチルアミン、トリ-sec-n-ヘキシルアミンおよ  
びトリ-n-オクチルアミンである。これらのアミンの混合  
物はアンモニウムとアミンとの混合物と同様、用いることが  
できる。

用いられる触媒物質の量は、一般にオレフィン化合物の重  
量の約0.05〜2.0%である。好ましいアンモニウムおよびアミ  
ン触媒の場合、オレフィン1モル当り約0.0005〜0.5モルが  
好ましい。そして約0.001〜0.1モルが特に望ましい。

また反応混合物中には、触媒としてまたは上述の1つまたは  
それ以上の触媒の希釈剤として、水が存在してもよい。水



が存在する場合、その量はつづつオレフィン化合物の約1～25重量%である。しかし、水の存在は必須ではなく、従って、ある型の反応装置を用いる場合、反応を實質的に無水条件下で行うのが有利であろう。

方法は通常水以外の溶媒や溶剤類なしで行われる。しかし、時には、實質的に不活性で通常液体の有機溶剤類を反応に用いることが望ましいであろう。適切な溶剤類の性質は当業者には容易にわかるであろう。

反応が完了するのに必要な時間は、試案、その比率、反応温度、触媒の有無、および試薬の純度に依存して変動する。反応の経過は反応容器内の圧力をモニターすることにより簡単に追える；反応は圧力レベルが一定値になれば完了と見なすことができる。

上述の手順による硫化重合物の調製に続いて、實質的に全ての低沸点物質を除去する。これら低沸点物質の性質は用いる反応物の量と型、そして反応条件により変動する。それはまた、臭いや発火性の考慮、反応物と副産物のリサイクルの必要性などと同様、硫化重合物の使用などに従う程度変動する。最も簡単に、この生成物は、ASTMの標準D93で決められているように、約30℃、好ましくは約70℃；さらには約100℃を越える発光点であるべきである。ASTM標準D55およびD1310も参照されたい。

オレフィン化合物のような出発物質に加えて、低沸点物質にはしばしばメルカプタンやモノスルフィドが、特に出発オ

レフィンが9個より少ない炭素原子を含んでいる場合、含まれ、そしてこれらの環境下では生成物はそのような出発物質、メルカプタンおよびモノスルフィドをわずかに約5重量%含むことが好ましい。もしこれらの物質が問題の圧力と温度で気体であれば、それらは反応容器を換気することにより、一部は簡単に除去されるであろうし、また必要に応じてそれらをリサイクルングさせよう。揮発性出発物質が少ない場合、常圧での蒸留または真空蒸留や真空ストリッピングなどの方法をとる必要がある。他の有用な方法は通常のような不活性ガスを適当な温度と圧力で混合物に通すことである。大規模なガスクロマトグラフィーや分子蒸留もまた有用である。

反応混合物に存在するいかなる固相も、多くの場合、液体生成物を基にそそぎ出すことにより、簡単に除かれるであろう。もしさらに固相の除去が望まれるなら、経過または遠心分離などの従来の方法が用いられるであろう。本発明方法におけるさらに付随的な実施例は、上述のようにして得られた硫化重合物を処理して活性硫黄を減じることである。"活性硫黄"とは固および液体の物質のさびを生じる形の硫黄を意味する。活性硫黄が減少されるべき場合、当分野で知られているいくつかの方法のどれかが用いられる。例証の方法は米国特許第3,458,915号に述べられているようなアルカリ金属スルフィドでの処理である。

他の付随的処理が、硫化組成物の臭い、色およびさびの特性のような質の改善に用いられるであろう。これらにはス

バーフィロロールのような酸性粘土での処理、および白土、活性炭、アルミナ粘土などでの経過がある。無活性硫黄を用いる場合はこのような処理はしばしば不要である。

この係にして調製された硫化組成物の正確な化学的性質は明確にはわかっていない。従って、調製方法の用途でそれらを表すのが最も便である。しかし、9個より少ない炭素原子、特に7個より少ない炭素原子を含むオレフィンで調製される場合、それらは原理的にジスルフィド、トリスルフィドおよびテトリスルフィドを含むと思われる。これら硫化組成物の硫黄含量は通常、約2～60重量%、好ましくは約25～60重量%、最も望ましくは約40～50重量%である。

このようにして硫化オレフィンを調製する方法は以下の実施例で例証される。これらおよび以下の実施例、そして明細書と請求の範囲の他の部分で、特記しなければ、即ちおよびパーセントはすべて重量部である。

#### 実施例1

硫黄 (526 部、16.4モル) を、攪拌棒と内部冷却コイルを装備したジャケットのついた高压反応器に仕込む。ガス状反応物を導入する前に、冷却循環水をコイルに循環させ反応器を冷却する。反応器を密封後、約2 Torrまで脱気し、冷やし、イソプレン 320部 (16.4モル) と硫化水素 279部 (8.2モル) を反応器に仕込む。外部のジャケットに循環水を過し反応器を約182℃の温度まで、約1.5時間を越えて加熱する。この加熱の間、約168psiで最大圧力1350psigに達する。反応温度の

ピークに達する前に圧力は低下し始め、ガス状反応物が消費されるに従って一定の低下を続ける。反応温度約182℃で約10時間後、圧力は310～340psigであり、そして圧力の変化速度は1時間当たり約5～10psigである。未反応の硫化水素とイソプレンを回収系に出す。反応器の圧力が大気圧まで低下した後、硫化重合物を液体として回収する。

この混合物に約100℃で窒素ガスを吹きつけ、未反応のイソプレン、メルカプタンおよびモノスルフィドを含む低沸点物質を除く。窒素ガスを吹きつけた後の残留物を5%のスーパーフィロロールで保持し、残渣を濾過材で濾過する。この残渣は42.5%の硫黄を含む所望の硫化生成物である。

#### 実施例2

硫黄 (151 部) を実施例1に示したのと同様の反応器に仕込む。硫黄を160℃に加熱し、反応器を密封し、脱気する。硫化水素 (72部) を反応器にゆっくり約4.5時間かけて加える。その後、硫化水素が約3.8部入った後に、触媒n-ブチルアミン1.6部を加える。硫黄、触媒、および約10部の硫化水素が入っている反応器に、イソプレン (157 部) を、イソプレンと硫化水素の添加速度が全ての硫化水素を加えるまで硫化水素がモル数で10%過剰を維持するように、ゆっくり加える。残りのイソプレンの添加を157部全てが入るまで続ける。先の添加および反応期間を過ぎ、温度は、必要があれば時々冷却して160℃～171℃の範囲に維持する。反応を5時間、171℃で維持し、次いで未反応の硫化水素とイソ

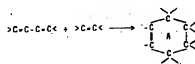
ブチレンを容易の圧力が大気圧に低下するまで回収系に回収する。反応混合物からの低沸点物質の分離は、真空吹きつけ、次いで真空ストリッピングにより進められる。残渣を次いで精造する。残渣は47重量%の炭素を含む所望の硫化物組成物である。他の好ましい実施態様では、硫化有機化合物(成分B)は、少なくとも1種のジエノフィールと少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとディールス-アルダー付加物である。特別の態様の状態または2型オレフィンに由来する。この硫化ディールス-アルダー付加物は、種々の硫化剤とディールス-アルダー付加物(後に詳述)とを反応させて調製される。より好ましくは、硫化剤は硫黄である。

ディールス-アルダー付加物は、公知の、自然界ではよく知られた種類の化合物であり、ジエン合成、つまりディールス-アルダー付加物反応により調製される。この種の化合物に関する従来技術の要約は、ロシアの単行本、「ジエノフィールシシス」(Glenovskii Sinitzki) Izdatel'stvo Akademi Nauk, SSSR, 1963; A. S. Olschenko)に見られる。この本は「マンデル(L. Mandel)によって英特許された「ジエン合成」(A. S. オニツェンコ)として出版されている(N. V. Daniel Davay and Co., Inc., 1964)。この単行本およびそこに引用されている参考文献の内容は、この明細書に示されている。

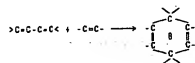
基本的には、ジエン合成(ディールス-アルダー反応)は、少なくとも一種の共役ジエン( $>C=C-C=C<$ )と少なくとも一種のエチレン不飽和化合物( $>C=C<$ )またはア

セチレン不飽和化合物( $-C=C-$ )との反応を包含する。この後者のエチレンまたはアセチレン不飽和化合物はジエノフィールとして知られる。前記反応は次のように示される:

#### 反応 1:

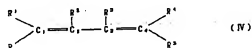


#### 反応 2:



生成物AおよびBは、一般にディールス-アルダー付加物と書かれる。本発明に使用される硫化ディールス-アルダー付加物の調製のための出発物質に用いられるのがこの付加物である。

1, 3-ジエン類の典型的な例としては、次式の脂肪族および脂環式共役ジエノフィン類またはジエン類が包含される。(以下余白)



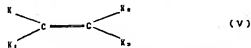
ここで、R からR<sup>7</sup>までは、それぞれ独立して、ハロゲン、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニルおよび置換フェニル基である群から選択される。前記置換フェニル基では、隣接する炭素原子に結合したR<sup>8</sup>類同士で上記ジエンにさらに二重結合を形成することはないという条件でR<sup>8</sup>からR<sup>7</sup>に相当する1個〜3個の置換基がフェニル基に置換している。または、上記式において、R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は前記のとおりであり、そしてR<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>はアルキレン基であって共同して窒素原子を含む環を形成する。

より好ましくは、R<sup>8</sup>類のうち3個を結ばないR<sup>8</sup>類が水素以外の基であり、少なくとも1個が水素である。通常、ジエンの炭素数は、20を越えない。好ましい実施態様においては、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>がいずれも水素であり残りのR<sup>8</sup>類のうちの少なくとも1個もまた水素である付加物を用いられる。より好ましくは、R<sup>8</sup>類が水素以外の場合に、これらのR<sup>8</sup>類の炭素数は7またはそれ以下である。最も好適な種類においては、それらのジエン類は、R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>が水素、クロロ、また

は低級アルキル基であるものが特に有用である。R<sup>8</sup>類の特定例には次の群が包含される: メチル、エチル、フェニル、R<sup>8</sup>OC-, H-C-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, HC(CO)-, Cl-, Br-, I-, 1-ブチル-, CF<sub>3</sub>-, トリルなど。ディールス-アルダー付加物の調製に使用されるジエン類のなかでは、ビバリン、イソブレン、メチルイソブレン、クロロブレンおよび1, 3-ブタジエンが好ましいもののいくつかである。

これらの脂肪1, 3-共役ジエン類に加えて、環状ジエン類もまたディールス-アルダー付加物を形成するのに有用である。これらの環状ジエン類の例としては、シクロペンジエン類、フルベンレン, 1, 3-シクロヘキサジエン類, 1, 3-シクロヘプタジエン類, 1, 3, 5-シクロヘプタトリエン類, シクロオクタテトラエンおよび1, 3, 5-シクロノナトリエン類がある。これら化合物の種々の置換誘導体はジエン合成に用いられる。

上記ジエン類と反応させて付加物(炭素として使用される)を形成するのに適当なジエノフィール類は次式で示される:



ここでR<sup>8</sup>類は式IIにおけるR<sup>8</sup>類と同様である。ただし、1組のR<sup>8</sup>類はさらに炭素-炭素結合を形成しうる(例えば、H-C-C-H)。ただし必ずしもそうである必要

はない。

より好ましい種類のジエノフィール類は、少なくとも1個のⅡ類が電子受容性の基でなる群から選択されるものである。電子受容性の基としては、例えば、ホルミル、シアノ、ニトロ、カルボキシ、カルボ炭化水素オキシ、炭化水素カルボニル、炭化水素スルホニル、カルバミル、アシルカルバミル、N-アシル-N-炭化水素カルバミル、N-炭化水素カルバミル、およびN、N-ジ炭化水素カルバミル基がある。電子受容性でないⅡ類としては、水素、炭化水素または置換炭化水素基がある。通常、炭化水素および置換炭化水素基は10を越える炭素原子を含まない。

N-炭化水素置換基に存在する炭化水素基は、より好ましくは、1~30個、特に1~10個の炭素を有するアルキル基である。このようなジエノフィール類の代表的な種類は次のとおりである：ニトロアルケン類、例えば、1-ニトロブテン-1、1-ニトロペンテン-1、3-メチル-1-ニトロブテン-1、1-ニトロヘプテン-1、1-ニトロオクテン-1、4-エトキシ-1-ニトロブテン-1；アルファ、ベータ-エチレン不飽和脂肪族カルボン酸エステル類、例えば、ブチラクリレートおよびアルファメタクリレート、デシルアクリレートおよびデシルメタクリレート、ジ-（n-ブチル）マレート、ジ-（1-ブチルマレート）のようないアルキルアクリレート類およびアルファ-メチルアルキルアクリレート類（つまりアルキルメタクリレート類）；アクリロニトリル、メ

タクリロニトリル、ベータ-ニトロステレン、メチルビニルスルホン、アクロレイン、アクリル酸；アルファ、ベータ-エチレン不飽和脂肪族カルボン酸アミド、例えば、アクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ドデシルメタクリルアミド、N-ペンチルクロトンアミド；クロトンアルデヒド、クロン酸、ベータ、ベータ-ジメチルジビニルケトン、メチル-ビニルケトン、N-ビニルピリドン、アルケニルハライド類、など。

ジエノフィールのうちひとつの好ましい種類は、少なくとも1個、そして2個を越えない数のⅡ類が-C(O)O-基である化合物である。ここで、Rは炭素原子数約40個までの飽和脂肪族アルコールの残基である。そのようなジエノフィール類としては、例えば、少なくとも1個のⅡがカルボエトキシ、カルボトキシなどのようなカルボ炭化水素オキシ基であり、-Rが誘導される脂肪族アルコールが1個または多価アルコールであり得るジエノフィールがある。前記1個または多価アルコールとしては、例えば、アルキレンジリコール類、アルカノール類、アミノアルカノール類、アルコール置換アルカノール類、エタノール、エトキシエタノール、プロパノール、ベータ-ジエチルアミノエタノール、ドデシルアルコール、ジエチレンジリコール、トリプロレンジリコール、テトラブチレンジリコール、ヘキサノール、オクタノール、イソオクタールアルコールなどがある。このような特に好ましい種類のジエノフィールにおいては、2個を越えないⅡ類が

-C(O)-O-基であり、残りのⅡ類は、水素または低級アルキル（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルなど）である。

上述したタイプのジエノフィールの典型例は、Ⅱ類の少なくとも1個が次の群のうちの一種である：水素、メチル、エチル、フェニル、HOOC-、HC(O)-、CH<sub>2</sub>=CH-、HC≡C-、CH<sub>3</sub>C(O)O-、ClCH<sub>2</sub>-、HOCH<sub>2</sub>-、アルファ-ブチルジル、-NO<sub>2</sub>、Cl、Br、プロピル、イソブチルなど。

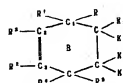
エチレン不飽和ジエノフィールに加えて、多くの有用なアセチレン不飽和ジエノフィールがある。アセチレン不飽和ジエノフィールとしては、例えば、プロピオールデヒド、メチルエチンケトン、プロピルエチンケトン、プロペニルエチンケトン、プロピオール酸、プロピオール酸ニトリル、プロピオール酸エチル、テトロール酸、プロパルゴンアルデヒド、アセチレンジカルボン酸、アセチレンジカルボン酸ジメチルエステル、ジペンゾイルアセチレン、などがある。

環状ジエノフィールとしては、シクロペンテンジオン、クマリン、3-シアノクマリン、ジメチルマレイン酸無水物、3、5-エンドメチレン-シクロヘキサジカルボン酸などが包含される。環状ジカルボン酸（例えばマレイン酸無水物、メチルマレイン酸無水物、クロロマレイン酸無水物）から誘導される不飽和ジカルボン酸無水物を除く。この種の環状ジエノフィールは入手しにくいことと経済的な面から商業上の有用性が限られている。

これらのジエンとジエノフィールとの反応生成物は次の一般式に相当する：



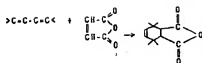
および



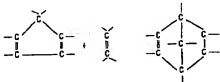
ここでRからR<sup>6</sup>、およびR<sup>7</sup>からR<sup>8</sup>は前述のとおりである。反応に参与するジエノフィール部分がエチレン性ではなくアセチレン性であるときには、Ⅱ類のうちの2個が1個からの1個の炭素原子に向けてさらに別の炭素-炭素二重結合を形成する。ここで、ジエンおよび/またはジエノフィールがそれ自身環状であるときには、付加物は次に例示するように、明らかに二環式、三環式、縮合環式化合物などである：

(以下余白)

## 反応3:



## 反応4:



通常、付加物は、当量のジエンとジェノフィールとの反応を包含する。しかし、ジェノフィールが1個を超えるエチレン結合を有する場合には、さらにジエンが（反応混合物中に存在するのであれば）反応する可能性がある。

付加物、および該付加物を調製する工程は、さらに、次の実施例により例示される。

## 実施例A

トルエン 400部および塩化アルミニウム60.7部を含む混合物を2ℓのフラスコに仕込む。このフラスコには、攪拌器、窒素導入管および固体の二酸化炭素で冷却した遠流冷却器が備えられている。ブチルアクリレート 640部（5モル）およ

ブチルアクリレート付加物に変える。

## 実施例D

実施例Bの方法に従い、液体ブタジエン 104部、メチルアクリレート 166部およびヒドロキノン 1部を撹動オートクレープに充填し、130～135℃で14時間加熱する。次に、この生成物をデカントし、揮発性物質を除去すると付加物 237部が得られる。

## 実施例E

イソブレンとメチルメタクリレートとの付加物を次のようにして調製する。イソブレン 745部とメチルメタクリレート1095部とを、ヒドロキノン 5.4部の存在下で前記実施例Bの方法に従い撹動オートクレープ中で反応させる。付加物1490部が回収される。

## 実施例F

ブタジエンとジブチルマレートとの付加物を次のように調製する。ジブチルマレート 915部、塩化ブタジエン 216部およびヒドロキノン 3.4部を撹動オートクレープ中で実施例Bの手法に従って反応させると、付加物 810部が得られる。

## 実施例G

ブタジエン 378部、N-ビニルピロリドン 778部およびヒドロキノン 3.5部を含む反応混合物を、あらかじめ-35℃で冷却した撹動オートクレープに入れる。このオートクレープを130～140℃に15時間にわたり加熱する。オートクレープ内を排気し、デカントし、そして反応場から揮発性物質を除去

す。イソブレン 240.8部を含む第2の混合物を上記AlCl<sub>3</sub>のスラリーへ、温度を37～58℃の範囲に保ちながら0.25時間をかけて添加する。その後、このスラリーにブタジエン 313部（5.8モル）を2.75時間をかけて加入する。この間、反応液は外側から冷却して50～61℃に保持される。この反応液に窒素を約0.33時間にわたって吹き込み、その後、4ℓの分液ロータに移し、濃硫酸 150部と水1100部との混合液で洗浄する。その後、水1000部ずつを用い2度洗浄する。洗浄後の生成物は次に、未反応のブチルアクリレートおよびトルエンを除去するために蒸留にかけられる。この第1段階の蒸留残液は、さらに9～10mmHgの圧力のもとで蒸留にかけられる。105～115℃の温度範囲にわたり目的とする生成物（785部）が採取される。

## 実施例B

イソブレンとアクリロニトリルとの付加物が次のようにして調製される。イソブレン 136部、アクリロニトリル 106部およびヒドロキノン（阻害防止剤）0.5部を撹動オートクレープ中で混合し、130～140℃の温度範囲で16時間にわたって加熱する。オートクレープ内を排気し、内容物をデカントすると、淡黄色の液体が240部得られる。この液体から30℃、10mmHgで揮発性物質を除去すると、目的とする生成物が残液として得られる。

## 実施例C

イソブレン 136部、メチルアクリレート 172部およびヒドロキノン 0.9部を、実施例Bの方法を用いてイソブレン-メ

チルアクリレート付加物に変える。

## 実施例H

実施例Bの手法に従って、液体ブタジエン 270部、イソデシルアクリレート1060部およびヒドロキノン4部を撹動オートクレープ中で、温度130～140℃で約11時間反応させる。これをデカントし、揮発性物質を除去すると付加物1136部が回収される。

## 実施例I

実施例Aの一般的手法に従って、シクロペンタジエン 132部（2モル）、ブチルアクリレート 256部（2モル）および塩化アルミニウム12.9部を反応させると、目的とする付加物が得られる。前記ブチルアクリレートと塩化アルミニウムをまず、攪拌器と遠流冷却器を備えた2ℓのフラスコに入れる。反応液を59～52℃の範囲に加熱し、この間に前記シクロペンタジエンを0.5時間にわたって添加する。その後、反応液を約7.5時間にわたり95～100℃に加熱する。この生成物を水400部と濃硫酸100部とを含有する溶液で洗浄し、水層を除去する。その後、反応液にベンゼン1500部を加え、ベンゼン溶液を水300部で洗浄し、水相を除く。ベンゼンを蒸留により除き、残液を0.2部Hgで蒸留すると、蒸留物として付加物が回収される。

## 実施例J

実施例Bの手法に従い、ブタジエンおよびアクリロラド2モルずつを使用し付加物を調製する。

## 実施例K

ブタジエンとメチルアクリレートとの付加物 139部 (1モル) をデシルアルコール 158部 (1モル) でエステル交換する。試薬を反応用フラスコに入れ、ナトリウムメトキシ3部を加える。その後、反応混合物を1時間にわたり 190〜200℃に加熱する。反応後を水酸化ナトリウム10%溶液で洗浄した後、ナフサ 250部を加える。ナフサ溶液は水洗する。充分に水洗したラトルエン 150部を加え、反応機から 150℃、28mmHgで揮発性物質を除去する。暗か色の液体生成物 (225部) が回収される。この生成物を減圧下で分別蒸留にかけると、0.45〜0.66mmHgで 130〜133℃の沸点領域において生成物が 179部回収される。

## 実施例L

反応混合物中のブタジエンの量を 270部 (5モル) とすると以外は、実施例Aの一般的な手法を繰り返して行う。

窒素含有化合物は、窒素のような硬化剤と上記のタイプのディールス-アルダー付加物の少なくとも一種との混合物を加熱することにより容易に調製される。加熱の温度は約 110℃から使用するディールス-アルダー付加物の分解点未満の範囲である。通常約 110℃から約 200℃までの温度範囲が用いられる。この反応により、生成物の混合物ができ、そのうちのいくつかは同定されている。構造既知の化合物においては、窒素が置換不飽和脂環式化合物の試薬に対して、この様の二重結合に反応する。

トロン (例えば、トリフェニルフォスファイト) のようなフォスファイト類が含まれる。

塩基性物質は、無機オキシド類および塩類でありうる。例えば、水酸化ナトリウム、酸化カルシウムおよび酸化ナトリウムがある。しかし、最も望ましい塩基性物質は、アンモニアおよびアミン類を含む窒素含有塩基性化合物である。このアミン類には、炭化水素置換の第1、第2および第3アミン類が含まれる。ここで、この炭化水素基は、アルキル、アリール、アラルキル、アルカールなどであり、約1〜20個の炭素原子を含有する。適当なアミン類には、アニリン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ジデシルアミン、ナフチルアミン、タロウアミン類、N-エチルジプロピルアミン、N-フェニルベンジルアミン、N、N-ジエチルブチルアミン、m-トリイジンおよび2、3-キキシリジンが含まれる。炭素置換アミン類もまた有用であり、それには例えば、ピロリジン、N-メチルピロリジン、ピベリジン、ピリジンおよびキノリンがある。

より好ましい塩基性塩類としては、アンモニアおよび、第1、第2または第3アルキルアミン類が含まれる。前記アルキルアミン類のアルキル基の炭素原子数は約1〜8である。この種のアミン類の代表的なものとしては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-sec-n-ヘキシルアミンおよびト

ルゲル付加物に対するモル比は約 0.5:1 から約 10:1 であり、通常そのモル比は約 4:1 を下まわる。本発明のある実施態様においては、そのモル比は約 1.7:1 を下まわり、さらに好ましくは約 1:1 を下まわる。

この酸化反応は、触媒、炭素酸 7〜18のアルゴンなどのような適当な不活性有機溶媒の存在下で行われるが、通常、溶媒を必要としない。反応終了後、反応物は濾過されおよび/またはその他の従来の精製手法で精製される。この種々の窒素含有生成物を分離する必要はない。これら種々の窒素含有生成物は、既知および未知の構造の化合物を含む反応混合物の形で用いられるからである。

硬化水素は好ましくない夾雑物であるため、生成物からH<sub>2</sub>Sを除去するのに役立つ選択的な操作工程を採用するのが有利である。水素気、アルコール類、空気または窒素ガスの吹き込みは、H<sub>2</sub>Sの除去を助ける。H<sub>2</sub>Sの除去はまた、これらのガスの吹き込みを行いながらあるいは吹き込みを行うことなく減圧下で加熱することによっても行われる。

時には、反応混合物に、酸化反応触媒として有用な物質を加えることも有利である。これらの物質は酸性、塩基性または中性でありうる。有用な中性および酸性の物質としては、「スーパー フィルトロール」のような酸性化触媒、ポートルエンスルホン酸、ジアルキルフォスホロ2チオン酸、五硫化リンのような硬化リン、およびトリアルルフォスファイ

リ-ローオクタルアミンがある。これらのアミン類の混合物も用いられ得。そして、アンモニアとアミン類との混合物も用いられ得る。

触媒が用いられるときには、その量は通常、付加物の重量の約0.05〜2.0%である。

次の実施例は、ディールス-アルダー付加物に由来する窒素含有化合物の調製法を示している。

## 実施例II

実施例Cで得られるイソブレン-メタクリレート付加物255部 (1.65モル) を 110〜120℃に加熱し、これに窒素置換53部 (1.65モル) を45分間をかけて加える。130〜160℃で4.5時間にわたり加熱を続ける。窒素に冷却した後、反応化合物を中圧度に焼結したガラスシートで濾過する。濾液は、目的とする窒素含有生成物 301部である。

## 実施例IV

ブチルアクリレートとイソブレンとのディールス-アルダー付加物1175部 (6モル)、および窒素置換 192部 (6モル) を含む反応混合物を 108〜110℃に 0.51時間、そして次に155〜165℃に5時間加熱する。この間、窒素ガスを反応混合物中に1時間あたり0.25〜0.5標準立方フィートの割合で吹き込む。加熱が終わった後反応混合物を放熱し、窒素中で濾過する。その後、生成物を24時間放置し、再濾過する。濾液は目的とする生成物である。

## 実施例V

## 実施例Ⅴ

トリフェニルホスファイトを反応混合物から除くこと以外は実施例Ⅳの工程を繰り返して行う。

## 実施例Ⅵ

トリフェニルホスファイトの代わりにトリアミン2.0部を酸化反応の触媒として使用する。この以外は、実施例Ⅴの工程を繰り返して行う。

## 実施例Ⅶ

実施例Ⅳで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付加物 547部、およびトリフェニルホスファイト 5.5部の混合物を反応容器中に調製する。攪拌しながらこれを約50℃に加熱し、30分をかけて硫酸94部を添加する。この混合物を窒素を流しながら3時間で150℃に加熱する。次に、この混合物を約1時間約185℃に加熱する。反応は発熱反応であり、約5時間にわたり冷却ジャケットを用い反応温度を約185℃に維持する。反応容器内の内容物を85℃に冷却し、硫酸33部を加える。この混合物をこの温度で経過すると、該液は目的とする生成物であり、硫酸の付加物に対する比率は0.98/1である。

## 実施例Ⅷ

トリフェニルホスファイトを反応混合物に入れなかったこと以外は実施例Ⅶの一般的手法を用いる。

## 実施例Ⅸ

実施例Ⅳで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付

物質 (4.5モル) およびイソブレン-メチルメタクリレート付加物 (4.5モル) を窒素で混合し、110℃で1時間加熱する。この間、反応後に窒素ガスを1時間あたり0.25～0.5標準立方フィートの割合で吹き込む。次いで、反応混合物の温度を上げて150～155℃とし窒素を吹き込みつつ6時間保持する。加熱終了後、反応物を窒素に冷却されるまで放熱し、その後冷却する。該液は、目的とする硫酸含有生成物 842部である。

## 実施例Ⅹ

攪拌装置、冷却ジャケットおよび窒素導入管を備えた1#のプラストに、ブタジエンおよびイソデシルアクリレートの付加物 256部 (1モル) および硫酸51g (1.6モル) を仕込む。これを12時間加熱し、21時間放置した後窒素で経過すると、該液として目的とする生成物が得られる。

## 実施例Ⅺ

実施例Ⅳで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付加物1703部 (9.4モル)、硫酸 280部 (8.8モル) およびトリフェニルホスファイト17部の混合物を反応容器中に調製する。これを2時間をかけて約185℃まで徐々に加熱する。この間、攪拌し窒素ガスを流し続ける。反応は、180～170℃近くの発熱反応であり、この混合物は約185℃に3時間保持される。この混合物を2時間をかけて90℃まで冷却し、フィルターエイドを混入して経過する。該液は目的とする生成物であり、硫酸を14.0%含有する。

加物 500部 (2.7モル) および硫酸 109部 (3.43モル) の混合物を調製する。これを180℃に加熱し、約180～190℃に約6.5時間保持する。窒素ガスを流して酸化水素を除去しながら、この混合物を冷却する。反応混合物を経過すると、該液は目的とする生成物であり、硫酸18.8%を含有する。

## 実施例Ⅻ

実施例Ⅳで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付加物 728部 (4.0モル)、硫酸 218部 (6.8モル) およびトリフェニルホスファイト7部の混合物を調製する。これを攪拌しながら約181℃になるまで1.3時間をかけて加熱する。反応混合物を窒素置換し181～187℃に3時間保持する。1.4時間をかけて約85℃まで放熱した後、反応混合物をフィルターエイドを用いて経過すると、該液は目的とする生成物であり、硫酸23.1%を含有する。

## 実施例Ⅼ

実施例Ⅳで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付加物 919部 (5モル)、硫酸 208部 (6.5モル) およびトリフェニルホスファイト9部の混合物を調製する。これを攪拌し窒素を流しながら約140℃になるまで1.3時間をかけて加熱する。さらに温度が180℃になるまで1.5時間により加熱を続け、183～187℃に3.2時間保持する。この混合物を89℃に冷却し、フィルターエイドで経過すると、該液は目的とする生成物であり、硫酸18.2%を含有する。

## 実施例Ⅽ

実施例Ⅳで調製されるブチルアクリレート-ブタジエン付加物 910部 (5モル)、硫酸 128部 (4モル) およびトリフェニルホスファイト9部の混合物を調製する。これを攪拌し、窒素を流しながら142℃になるまで約1時間をかけて加熱する。温度が185～186℃に上がるまで約2時間をかけて加熱を続け、この混合物を185～187℃に3.2時間にわたり保持する。この反応混合物を96℃まで放熱し混合物をフィルターエイドで経過すると、該液は目的とする生成物であり、硫酸12.0%を含有する。

## 実施例Ⅾ

混合物が硫酸 259部 (8.09モル) を含有すること以外は実施例ⅩⅦの一般的手法を繰り返す。この方法で得られる生成物は、硫酸21.7%を含有する。

## 実施例Ⅿ

ブチルアクリレートとイソブレンとのディールス-アルダー付加物1175g (6モル) および硫酸384g (12モル) を含む反応混合物を、0.5時間にわたり1.08～1.10℃に加熱し、その後、155℃～165℃に6時間加熱する。この間窒素ガスを反応混合物中に1時間あたり0.25～0.5標準立方フィートの割合で吹き込む。加熱が終了したら反応混合物を放熱し、窒素で経過する。その後、生成物を24時間放置し、再経過する。該液は目的とする生成物であり、その重量は1278gである。

## 実施例ⅩⅦ～ⅩⅩⅡ

実施例XⅤからXⅩⅡは、本発明に有用な他の硫黄含有化合物の精製法を示す。各々の例において、付加物および硫黄を反応フラスコ中に混合し、150°～160°の温度範囲で7～10時間にわたり加熱する。この間、反応混合物には窒素を吹き込む。硫化生成物を室温に冷却し、数時間放置する。その後、反応塊を濾過すると、濾液は目的とする硫黄含有化合物である。

実施例の付加物	硫黄の付加物に 対するモル比
XⅤ	3
XⅥ	2
XⅦ	10
XⅧ	8
XⅨ	11
XⅩ	2 : 1
XⅩⅠ	2 : 1
XⅩⅡ	4 : 1
	4 : 1
	5 : 1

硫黄含有生成物がNa<sub>2</sub>Sを約5重量%～約75重量%の割合で含有する硫化ナトリウム水溶液で処理されると、該処理物は、新たに固相した金属銅を露出させることがほとんどないということがわかってい。

上記処理は、硫化生成物と硫化ナトリウム溶液とを、未反応の硫黄が除去されるのに充分な時間かき混ぜることを包含する。その時間は通常、数分から数時間であり、未反応の硫黄の量、硫化ナトリウム溶液の量および温度に依存する。その温度は厳密ではないが、通常、約20°～約100°の範囲である。この処理の後、水相は例えばデカンテーションなど

の通常の手法で有機相から分離される。他のアルカリ金属スルフィド類Na<sub>2</sub>Sx（ここで、Mはアルカリ金属であり、xは1、2、または3である）も未反応の硫黄を除去するのに用いられる。しかし、xが1よりも大きい化合物はほとんど効力がない。硫化ナトリウム溶液が、経済的理由および効果の点から、より好ましい。この方法は、米国特許第3,498,915号により詳細に開示されている。

反応生成物を固体で不溶性の酸性物質、例えば酸性粘土または酸性樹脂、で処理した後には硫化反応塊を濾過すると、生成物の色および溶解性の点で品質が向上することが確認されている。このような処理は、反応混合物を約0.1重量%～約10重量%の固体の酸性物質に約25°～150°の温度で充分に混合し、次いで生成物を濾過する工程を包含する。

前述のように、上記反応で調製される硫黄含有生成物を分離する必要はない。反応生成物は、構造が確認された化合物と構造未知の化合物とを含む混合物である。反応混合物を各成分に分離するのは経済的に有利でないため、硫黄含有化合物の混合物として使用される。

反応混合物から最後に残った微量の不純物を除去するには、不溶性有機溶媒を該反応生成物に加え、充分に混合した後再濾過する方法を採用することが特に望ましい。特に使用する付加物が例えばAlCl<sub>3</sub>のようなルイス酸触媒を使用し調製される場合はそうである。次いで、溶媒は生成物から揮発・除去される。このような方法で適当なものは上述のタイ

プであり、それには例えば、ベンゼン、トルエン、高級アルカン類などがある。特に有用な種類の溶媒はテクスチルスピリツである。

本発明に使用される硫化生成物を精製するのに、さらに、他の通常の精製手法が有利に採用される。例えば、濾過効率を上げるために市販のフィルターエイドが濾過前に加えられる。使用する形態において実質的に固形物質がすべて除去される必要があるときは、残渣上で濾過することが特に有効である。しかし、それらの手段は当業者に公知であるので、ここで詳細に論じる必要はないであろう。

本発明で用いられる硫化生成物（成分(B)）は、少なくとも1種の硫化テルペン化合物、または少なくとも1種のテルペンと他の少なくとも1種のオレフィン化合物とを含む混合物の硫化により調製される組成物であろう。

明細書と請求範囲で用いられるような“テルペン化合物”という用語は、テルペンチン、松根油、およびジペンチンに含まれているような真核式C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>を有する種々の異性体テルペン炭化水素、および種々の合成および天然に存在する酸素含有誘導体、を含むものとす。これらの種々化合物の混合物は、特に松根油とテルペンチンのような天然の産物を用いられる場合に、一般に用いられるであろう。例えば、松の原料の高温蒸気での分解蒸留により得られる松根油は、α-テルピネオール、β-テルピネオール、α-フェンコール、カンファー、ボルネオール、イソボルネオール、フェンコン、

エストラゴール、ジヒドロ-α-テルピネオール、アネトール、および他のモノテルペン炭化水素などのテルペン誘導体の混合物を含む。ある松根油における種々成分の特定の比や量は、特定の起源や精製の程度に依存するであろう。一部の松根油由来産物はハーキュリーズ インコーポレイテッドから市販されている。ハーキュリーズ インコーポレイテッドから入手できるテルペンアルコールとして一般に知られている松根油産物は、特に本発明で用いられる硫化産物の調製に有用であることがわかった。そのような産物の例に、約95～97%のα-テルピネオールを含むα-テルピネオール(Terpineol)、典型的には96.3%の三級アルコールを含む高純度三級テルペンアルコール混合物；テルペン系物質の脱水により得られる異性体テルピネオール混合物で、約60～65重量%のα-テルピネオール、15～20%のβ-テルピネオールおよび18～20%の他の三級テルペンアルコールを含むテルピネオール 318 プライム(Terpineol 318 Prime)、がある。有用な松根油産物の他の混合物および等級もまた、Yarnor 302, Harco 松根油, Yarnor 302N, Yarnor F および Yarnor 60などの表示でハーキュリーズ社から入手できる。

本発明の組成物に利用できるテルペン化合物は、硫化テルペン化合物、テルペン化合物の硫化混合物、または少なくとも1種のテルペン化合物と少なくとも1種の硫化テルペン化合物との混合物である。硫化テルペン化合物は、以後さらに完全に述べられるように、テルペン化合物を、硫黄、ハロゲ

ン化物質、あるいは硫質または二硫化物質の硫化水素との混合物で硫化することにより調製できる。また、個々のテルペン化合物の硫化は先行技術に述べられている。例えば、松根油の硫化は米国特許第 2,012,448号に述べられている。

テルペン化合物と混合せられるであろう他のオレフィン化合物は、先に述べたような数種のオレフィン化合物のいずれかであろう。例えば、オレフィンは上式IVで示した型のものであろう。

テルペンとの組合せで用いられる他のオレフィンはまた、不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、それらの混合物、またはこれらと上述のオレフィンとの混合物であろう。ここで用いる「脂肪酸」という用語は天然に存在する植物または動物の脂または油の加水分解により得られるであろう酸を指す。これらの脂肪酸は通常18から20個の炭素原子を含んでおり、また飽和脂肪酸および不飽和脂肪酸の混合物である。天然に存在する植物または動物の油や油に一般に含まれている不飽和脂肪酸は1つまたはそれ以上の二重結合を有しており、そのような酸にはパルミトリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、およびエルカ酸が含まれる。

不飽和脂肪酸は、ラード油、トール油、ピーナツ油、大豆油、綿実油、ヒマワリ種子油、または亜麻油などの天然に存在する動物油および植物油から得られるような酸の混合物を含むであろう。トール油はロジン酸、主にアビエチン酸、と不飽和脂肪酸、主にオレイン酸とリノール酸、との混合物

である。トール油は木材パルプ製造の硫化プロセスの副産物である。

特に好ましい不飽和脂肪酸エステルは脂肪油、すなわち、グリセロールと上述の脂肪酸の天然にあるエステル、および類似の構造の合成エステルである。不飽和を含む天然の脂肪油の例に、牛脂油、ラード油、貯蔵油、牛脂などのような動物脂肪がある。天然の植物油の例に、綿実油、トウモロコシ油、ケシ種子油、ペニバナ油、ゴマ油、大豆油、ヒマワリ種子油および菜実油がある。

有用な脂肪酸エステルはまた、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸およびベヘン酸のような上述の型の脂肪酸オレフィン酸をアルコールおよびポリオールと反応させて調製されるであろう。上に示した酸と反応するであろう脂肪酸アルコールの例に、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどの一価アルコールと、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ネオペンチレングリコール、グリセロールなどの多価アルコールがある。

本発明の組成物の調製でテルペン化合物とともに用いられる他のオレフィン化合物に、該オレフィン化合物の硫化誘導体がある。従って、該オレフィンは、上で示したオレフィン化合物、それらの硫化誘導体、または該オレフィン化合物と硫化誘導体との混合物のどれか1つまたはそれ以上であろう。硫化誘導体は、硫質、ハロゲン化硫質、あるいは硫質または

二硫化物質と硫化水素との混合物のような硫化剤を用いて、当該分野で既知の方法により調製できる。

硫化される混合物に含まれるテルペン化合物および他のオレフィン化合物の量は広い範囲で変わり得るが、所望の溶解性を有する硫化組成物を得るには、十分な量の他のオレフィン化合物が混合物中に含まれるべきである。ある形式化において、硫化松根油のような硫化テルペンは所望の溶解特性を示さない可能性が観察されており、従って、所望の溶解性を有する硫化組成物を生じるには、硫化される混合物は十分な量の他のオレフィン化合物を含んでいることが必須である。一般に、テルペンの他のオレフィンに対する当量比は約1:20から約10:1であり、さらに一般的には約1:10から約5:1の範囲であろう。さらに好ましくは、テルペンの他のオレフィンに対する当量比は約1:10から約2:1であろう。上で述べたように、他のオレフィン化合物は(i)少なくとも3個の炭素原子を含んでいない少なくとも1種の脂肪酸、アリール脂肪酸、または脂環式オレフィン硫化水素、(ii)少なくとも1種の不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステル、(iii)少なくとも1種の(i)または(ii)の硫化誘導体、および(iv)それらの混合物であろう。混合物が利用される場合、個々のオレフィン化合物の当量比は広い範囲で変えることができ、そして特定の当量比は、硫化組成物に求められる性質とともに用いられる原料に依存するであろう。

反応混合物に硫化促進剤として有用な物質を入れることは、

しばしば有利である。酸性、塩基性または中性のこれらの促進剤については既に論じた。

用いられる促進剤の量は一般にテルペンとオレフィン化合物を併せた重量の約0.0005〜2.0%である。好ましいアンモニウムとアミン触媒の場合、併せた重量の1モル当り約0.0005〜0.5モルが好ましく、約0.001〜0.1モルが特に望ましい。

水もまた反応混合物中に、促進剤として、あるいは上述の促進剤の1つまたはそれ以上のものの稀釈剤として、存在する。水が存在する場合、その量は通常オレフィン化合物の約1〜25重量%である。しかし、水の存在は必須ではなく、従ってある型の反応装置を用いる場合、反応は実質的に無水条件下で行うのが有利であろう。

上述のように促進剤を反応混合物に入れる場合、反応を低い温度で行うことが出来、また生成物が一般に色が薄いことが、一般に観察される。

本発明で用いられる硫化剤は、例えば、硫質、一硫化硫質、または二硫化硫質のようなハロゲン化硫質、硫化水素と硫質または二硫化硫質との混合物などであろう。硫質、または硫質と硫化水素との混合物がしばしば好ましい。しかし、適当であれば、他の硫化剤をそれと置き換えても良いことがわかるであろう。市販のすべての硫化剤が本発明の目的にわたって用いられ、そしてこれらの市販品に付随する不純物は結果を損なわないであろう。

硫化反応が硫質単独の使用により行われる場合、反応は単



に試薬を破費と約50から250で、通常約150から約210で、の温度で加熱するだけで行われる。テルペンと他のオレフィンとの混合物の破費に対する重量比は約5:1と約15:1との間、一般には約5:1と約10:1との間、である。酸化反応は効果的に隣接を伴い、一般に不活性気体（例えば窒素）中で行われる。もし化合物または試薬のいずれかが反応温度で多少揮発性であれば、反応容器を密閉し、圧力下に維持されるであろう。破費と他の成分の混合物に一部加えることはしばしば有利である。

破費と酸化水素の混合物を本発明のプロセスに用いる場合、テルペンおよび他のオレフィンの1モル当たりの破費および酸化水素の量はそれぞれ、通常約0.3から約3グラム原子、および約0.1から約1.5モルである。好ましい範囲はそれぞれ、約0.5から約2.0グラム原子と約0.4から約1.25モルであり、最も望ましい範囲はそれぞれ、約0.8から約1.8グラム原子、および約0.4から約0.8モルである。同分操作では、成分はこれらの範囲になるようなレベルで供給される。半連続操作では、これらはいずれの比でも混ぜられるであろうが、物質収支をもとに、これらの比以内に消費されるように存在する。従って、例えば反応容器に初期破費のみを仕込む場合、オレフィン化合物と酸化水素を所望の比が得られるような速度で徐々に加えていく。

破費と酸化水素の混合物を酸化反応に用いる場合、酸化反応の温度範囲は一般に約50から約350度である。好ましい範

囲は約100から200度であり、最速は約120から180度である。反応はしばしば、多分そして通常自己発生的な圧力（すなわち反応の経過中、自然に生じる圧力）である高圧下で行われるが、外部から圧力をかけてもよい。反応の間に生じる正確な圧力は、系の設計と操作、反応温度、および反応物と生成物の蒸気圧などの因子に依存し、そしてそれは反応経過の間に変動するであろう。

反応混合物は上述の成分と試薬とから完全に成っていることが一般に好ましいが、反応はまた、用いる温度範囲内で液体の不活性溶媒（例えば、アルコール、エーテル、エステル、脂肪族炭化水素、ハロゲン化芳香族炭化水素など）の存在下で行ってもよい。反応温度が例えば約200度と比較的高い場合、約150—170度の低い温度では起こらない生成物からのある程度の破費の蒸発が生じるであろう。

酸化反応が完了するのに要する時間は、試薬、それらの比率、反応温度、促進剤の有無、および試薬の純度などに依存して変動するであろう。破費と二酸化破費の混合物を酸化剤に用い、そして反応を密閉容器内で圧力を上げて行う場合、反応の経過は反応容器内の圧力を測ることにより簡単に追跡できる。一般に反応は、圧力が一定値になった時に、完了したと見なすことができる。上述の手順による酸化混合物の調製後、実質的にすべての高沸点物質を除くことが一般に好ましい。この除去は、典型的には、反応容器を蒸気するか、または常圧での蒸留、真空蒸留、真空ストリッピング、あるいは

は窒素のような不活性気体を適当な温度と圧力下で混合物に導くことにより、行われる。反応混合物中に存在するいかなる固体も、多くの場合、単に液体生成物を抜き出すことにより、簡単に除去できる。もしさらに固体を除去しようと思えば、経過と遠心分離などの従来の技術が用いられるであろう。ある場合では、ここで述べた手順に従い得られた酸化産物を処理して活性破費を精製することが望ましい。

以下の実施例は、本発明の成分(B)として有用な酸化テルペン化合物およびテルペンとオレフィン化合物との酸化混合物の調製を示す。

#### 実施例 XXXII

反応容器に372部(2当量)の市販松根油(Sargent Welch)を仕込む。この松根油を加熱し、隣接する。破費(128部)を、反応温度を約35度に維持しつつ、窒素を吹き込み、ゆっくり加える。破費をすべて添加後、約145度で加熱還流しながら、窒素を反応混合物中であわだてる。約8時間の全反応時間後、混合物を減圧助剤で蒸過する。この濾液は23.35%破費(理論値25.5%)を含む所望の酸化産物である。

#### 実施例 XXXIII

反応混合物が186部の松根油(1当量)と32部の破費(1.0当量)を含む以外は、実施例XXXIIの手順を繰返す。このようにして得られる生成物は15.6% (理論値14.68)の破費含量を有する。

#### 実施例 XXXIV

反応容器に372部(2当量)の松根油と96部(3当量)の破費を添加する。破費をすべて添加後、混合物を窒素を吹き込みながら150度で加熱し、混合物を約10時間この温度に保つ。反応混合物を減圧助剤で蒸過し、この濾液は17.25% (理論値20.5%)の破費含量を有する所望の生成物である。

#### 実施例 XXXV

松根油(372部、2当量)を反応容器に加え、この松根油を隣接しながら加熱する。破費(190部、6当量)を隣接松根油にゆっくり加え、全部入れ終えた後に、約145度の温度に加熱した反応混合物に窒素を吹き込み、トリエタノールアミン(5.62部)を加え、混合物の加熱を破費が揮発するまで連続しながら続ける。混合物を蒸過し、この濾液が25.4%の破費(理論値33.80)を含む所望の生成物である。

#### 実施例 XXXVI

111部(0.5モル)の蒸留C<sub>10</sub>-α-オレフィンと93部(0.5モル)の松根油との混合物を調製し、反応容器内で隣接しながら加熱する。破費(64部、2モル)をゆっくり加え、そして反応温度を約170度にする。反応混合物を窒素を吹き込みながら160度の温度に維持する。いくらかの松根油の白い還流のすくが観察される。次いで反応混合物を冷却し、減圧助剤で蒸過する。濾液は25.16%破費(理論値23.9%)を含む所望の生成物である。

#### 実施例 XXXVII—XXXIX

オレフィン：松根油：破費の当量比を変化させる以外は、

実施例 X X V の一般手順を繰返し、そして実施例 5 では、0.043 当量のトリエタノールアミンと 0.01 当量の 2, 5-ビス (tert-オクチルジチオ) チアジアゾールから成る促進剤系を、松根油と混合物の各当量に対し促進剤として用いる。これら実施例に関するより詳細は次の表 1 に示す。

実施例	オレフィン	表 1		生成物中の % S, 実験/理論
		オレフィン/ 松根油 S の当量比	オレフィン/ S の当量比	
XXVII	C <sub>10</sub> オレフィン	1 : 1 : 3	19.07/19.09	
XXIX	C <sub>10</sub> オレフィン	1 : 1 : 5	27.44/28.1	
XXX	C <sub>10</sub> オレフィン	1 : 1 : 6	26.92/28	
XXXI	C <sub>10</sub> オレフィン	1 : 1 : 5	24.57/27.77	

#### 実施例 X X X III

185 部 (1 当量) の松根油と 168 部 (1 当量) のポリプロピレンの混合物を調製し、95 部 (3 当量) の硫黄を攪拌しながら加える。反応混合物を、窯を吹き込みながら、約 170 °C の温度に加熱し、約 10 時間この温度に保つ。反応混合物を冷却して冷却し、経過助剤で経過する。連続は硫黄含量 16.79 % (理論値 21.33%) を有する所望の生成物である。

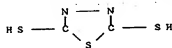
#### 実施例 X X X III

185 部の松根油 (1 当量)、125 部のノネン (1 当量) および 192 部 (6 当量) の硫黄の混合物を調製し、約 135 °C で 2 時間連続加熱する。一晩冷却後、10.1 部のトリエタノールアミン (0.1 当量) と 4.3 部の 2, 5-ビス (tert-オクチルジチオ) チアジアゾールを促進剤として加える。混合物を、

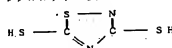
調活性を阻害するものに有用である。

ジメルカプトチアジアゾールを含む油溶性誘導体の調製に本発明の発見物質として使用できるジメルカプトチアジアゾールは次の構造式と名称を有する:

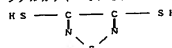
#### 2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール



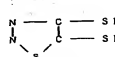
#### 3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール



#### 3, 4-ジメルカプト-1, 2, 5-チアジアゾール



#### 4, 5-ジメルカプト-1, 2, 3-チアジアゾール



これらの内、最も使い易く、本発明の目的に対して好ましいものは 2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール

窯を吹き込みながら 135 ~ 140 °C で、反応混合物が透明になるまで加熱する。混合物をさらに 6 時間連続しながら加熱し、そして経過助剤で経過する。連続は 33.49% 硫黄 (理論値 37.1%) を含む所望の生成物である。

#### 実施例 X X X IV

ポリプロピレン (252 部、1.5 当量) を、コンデンサーと攪拌子を装備した反応容器に仕込む。ポリプロピレンを攪拌し、そして 48 部 (1.5 当量) の硫黄を加える。この反応混合物を約 170 °C に加熱し、この温度で約 5 時間保ち、そして冷却する。松根油 (279 部、1.5 当量) を反応混合物に加え、約 150 °C の温度に加熱し、一般に、金炭 (A) の酸化付加物 (B) に対する重量比は約 1 : 10 から約 50 : 1 の範囲内である。本発明の生成物に含まれるこの 2 つの成分の正確な量は当量率には容易に決定できる。

本発明の組成物はまた、少なくとも 1 種の油溶性阻害物質 (成分 C) を含む。1 つの実施態様において、腐食阻害成分 (C) は少なくとも 1 種のジメルカプトチアジアゾールまたはその油溶性誘導体である。そのような物質は腐食阻害性を示し、そして特にそのような組成物は錆びのような

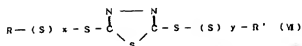
である。本化合物は以後、時々 DMTD と称されるであろう。

しかし、他のジメルカプトチアジアゾールのいずれも、DMTD のすべてまたは一部と置き換えて良いことを理解された。DMTD は、1 モルのヒドラジンまたはヒドラジン塩と 2 モルの二酸化炭素とをアルカリ溶液中で反応させ、次いで酸性化することにより容易に調製される。

本発明の組成物が潤滑オイルの調製に利用される場合、成分 (C) は DMTD または DMTD の誘導体であろう。DMTD の誘導体は文献にあり、その様な化合物のいずれでも本発明の組成物に含まれる。DMTD のある誘導体の調製は E. Fields "Industrial and Engineering Chemistry", 42, p. 1381-4 (September 1957) に述べられている。DMTD の油溶性誘導体の調製については、既に調製した DMTD を用いること、または DMTD 自体を序で次いで DMTD と反応させる物質を加えることが可能である。

米国特許第 2,719,125 号; 第 2,719,126 号; および第 3,087,937 号は、種々の 2, 5-ビス (置換水素ジチオ) -1, 3, 4-チアジアゾールの調製を示している。置換水素基は脂肪族または芳香族であり、それには環式、脂肪式、アラルキル、アリール、およびアルキルが含まれる。このような組成物は、銅、銅合金および類似の金属の効果的な腐食阻害剤である。そのようなポリスルフィドは次の一般式で表される:

(以下余白)

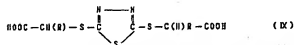


ここで、RとR'は同一または異なる炭化水素基で、xとyは0から約8までの整数であり、そしてxとyの合計は少なくとも1である。このような誘導体の調製プロセスは米国特許第2,191,125号に示されており、DMTDと適当なスルフェニルクロリドとの反応、またはジメルカプトジアチアゾールを塩基と反応させて生じたジスルフェニルクロリドを一級または三級メルカプタンと反応させること、を包含する。最初の手順で有用な適切なスルフェニルクロリドは、メルカプタン(R.S.HまたはR'SH)を四塩化炭素中で塩基を用いて塩基化することにより得られる。第2の手順では、DMTDを塩基化し所望のビスルフェニルクロリドをつくり、次いでこれを少なくとも1個のメルカプタン(R.S.Hおよび/もしくはR'SH)と反応させる。米国特許第2,719,125号；第2,719,126号；および第3,087,937号の開示をここで、本発明の組成物に有用なDMTD誘導体の記述に対して、引用文献として採用する。

米国特許第3,087,932号は2,5-ビス(炭化水素ジチオ)-1,3-4-チアジアゾール調製の一段階プロセスを示している。この手順は、DMTD、またはそのアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、のいずれかとメルカプタンとを過塩

号の開示を、本発明の組成物に利用できる種々のDMTD誘導体の記述に対し、ここで引用文献として採用する。

少なくとも10個の炭素原子を有するα-ハロゲン化脂肪族モノカルボン酸のDMTDとの縮合産物は米国特許第2,836,564号に示されている。これらの縮合産物は一般に次式で特徴づけられる：

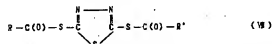


ここでRは少なくとも10個の炭素原子のアルキル基である。用い得るα-ハロゲン化脂肪族脂肪族の例にα-ブロモラウリル酸、α-クロロラウリル酸、α-クロロステアリン酸などがある。米国特許第2,836,564号の開示を、本発明の組成物に利用できるDMTD誘導体の開示に対して、ここで引用文献として採用する。

不飽和炭化水素および不飽和ケトンの塩溶性反応産物はそれぞれ米国特許第2,764,547号と第2,789,652号に示されており、従ってこれらの開示もまた、本発明の組成物の成分として有用な物質の記述に対し、ここで引用文献として採用する。547号特許に示されている不飽和炭化水素の例にスチレン、α-メチルスチレン、ビネン、ジベンテン、シクロペンタジエンなどがある。米国特許第2,789,652号に示されている不飽和ケトンに、約4から40個の炭素原子およ

び炭素および酸素の存在下で反応させることを含む。DMTDの塩溶性または塩溶性反応産物はまた、DMTDをメルカプタンおよび酸と反応させて調製できる。このように調製された組成物は米国特許第2,749,311号に示されている。1から30個の炭素原子を含む脂肪族および芳香族のモノメルカプタンまたはポリメルカプタンが好ましいが、いずれのメルカプタンもこの反応に用いられる。米国特許第3,087,932号と第2,749,311号の開示をここで、本発明の組成物の成分(C)として利用できるDMTD誘導体の記述に対して、引用文献として採用する。

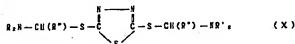
次の一般式を有するDMTDのカルボン酸エステルが米国特許第2,760,933号に記載されている：



ここでRとR'は、約2から約30またはそれ以上の炭素原子を含む、脂肪族、アリール基、およびアルカリル基のような炭化水素基である。これらのエステルは、DMTDをハロゲン(塩素)化有機酸とモル比1:2で約25から約130°Cの温度で反応させることにより、調製される。反応を促進するために、ベンゼンまたはジオキサンのような適当な溶媒を用いることができる。反応産物を稀釈アルカリ水溶液で洗い、炭化水素および未反応カルボン酸を除去する。米国特許第2,760,933

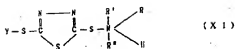
び1から5個の二重結合を含む脂肪族、芳香族または複素環式の不飽和ケトンがある。例としてシチルオキノン、ホロン、イソホロン、ベンザルアセトフェノン、フルフラールセトン、ジフルフリルアセトン、などがある。

米国特許第2,765,289号は、DMTDをアルデヒドおよびジアリールアミンとモル比約1:1:1から約1:4:4で反応させて得られる生成物を記述している。生じる生成物は次の一般式を有するものと考えられる：



ここでRとR'は同一または異なる芳香族基で、またR''は水素、アルキル基または芳香族基である。式Xで示されるような生成物の調製に有用なアルデヒドに1から24個の炭素原子を含む脂肪族アルデヒドまたは芳香族アルデヒドがあり、このようなアルデヒドの特定の例にホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒドなどがある。この特許の開示もまた、本発明の組成物の成分(D)に利用できる種々の物質の開示に対して、ここに引用文献として採用する。

本発明の組成物の成分(E)はまた、次式を有するようなDMTDのアミン塩から知られない：



ここでYは水素または下のアミノ基である：



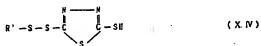
ここでRは脂肪族基、芳香族基、または複素環式基であり、またR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は約5から約60個の炭素原子を含む独立した脂肪族基、芳香族基、または複素環式基である。このアミン塩の調製に用いられるアミンは脂肪族または芳香族のモノアミンまたはポリアミンで、そしてこのアミンは一般、二級、または三級アミンである。適当なアミンの特定例にヘキシルアミン、ジブチルアミン、ドデシルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ナトラエチレンジアミン、およびこれらの混合物がある。米国特許第 2,910,438号の開示を、その適当なアミン塩のリストに対して、ここで引用文献として採用する。

DNTDのジチオカルバマイト誘導体は米国特許第 2,690,995号と第 2,719,827号に述べられている。このような組成物は

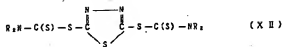
在下で、例すべての反応物を共に混合し加熱すること、例初めアルデヒドをアルコールまたは芳香族ヒドロキシ化合物と反応させ、生じた中間体をチアゾールと反応させること、または例アルデヒドを初めチアゾールと反応させ、生じた中間体をヒドロキシ化合物と反応させることにより、行うことができる。米国特許第 2,850,453号の開示をここで、本発明の組成物の成分別として有用なチアゾール誘導体の開示に対して、引用文献として採用する。

米国特許第 2,703,784号は、DNTDをアルデヒドおよびメルカプタンと反応させて得られる生成物を示している。このアルデヒドは米国特許第 2,850,453号に開示されているものと類似しており、そしてメルカプタンは約1から30個の炭素原子を含む脂肪族または芳香族のモノメルカプタンまたはポリメルカプタンであろう。適当なメルカプタンの例にエチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、チオフェノールなどがある。この特許の開示もまた引用文献に採用する。

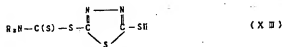
次式を有する2-炭化水素ジチオ-5-メルカプド-1,3,4-チアゾール環置換物が米国特許第 3,663,561に記載されている：



次式で示すことができる：



および



ここで、R<sub>1</sub>基はアルキル基、アラルキル基、およびアルカリ基からなる群より選択される直鎖または分岐鎖の飽和または不飽和炭化水素基である。これら2つの特許の開示は、本発明の組成物の成分別として有用な他のチアゾールジチオカルバマイトの開示に対して、ここで引用文献として採用する。

米国特許第 2,850,453号は、DNTD、アルデヒド、およびアルコールもしくは芳香族ヒドロキシ化合物をモル比1:2:1から1:5:5で反応させて得られる生成物を記述している。用いられるアルデヒドは、1から20個の炭素原子を含む脂肪族アルデヒド、または5から約30個の炭素原子を含む芳香族アルデヒドまたは複素環式アルデヒドである。適当なアルデヒドの例にホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドがある。反応は適切な溶媒の存在下または非存

ここでR'は炭化水素置換基である。この組成物は、等モル比の炭化水素メルカプタンとDNTDまたはそのアルカリ金属メルカプタドとの酸化的カップリングにより調製される。この組成物は優れた硫黄増進剤として報告されており、そして硫黄増進による銅腐食を阻害するのに有用である。この化合物調製に用いられるモノメルカプタンは次式で示される：



ここでR'は1から約 280個の炭素原子を含む炭化水素基である。過酸化物、次亜ハロゲン化合物または空気、またはそれらの混合物を酸化的カップリングの促進に用いることができる。モノメルカプタンの特定例にメチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、および長鎖アルキルメルカプタン。例えば、1分子当たり3〜約70個のプロペン単位またはイソブチレン単位を有するポリブレンポリマーおよびイソブチレンポリマー特にポリイソブチレンに由来するメルカプタンがある。米国特許第 3,663,561号の開示をここで、本発明の組成物の成分(C)として有用なDNTD誘導体の開示に対して、引用文献として採用する。

本発明の組成物の成分(C)として有用な他の物質は、チアゾール好ましくはDNTDを、油溶性分散剤好ましくは陽極性中で実質的に中性または酸性のカルボキシル分散剤と、約100度以上でこの混合物を加熱して反応させて得られる。この手順およびこれにより生じる誘導体は米国特許第 4,136,043

号に示されており、この開示をここで引用文献として採用する。チアジアゾールとの反応で利用される油溶性分散剤はしばしば「無灰分散剤」として同定される。反応に有用な種々の型の適切な無灰分散剤が特許「043」に示されている。

本発明の組成物の成分(C)として有用な他の物質は、チアジアゾール好ましくはDNTDと、過酸化水素または過酸化水素との反応により得られる。得られる窒素および硫黄含有組成物を次にポリスルフィド、メルカプタン、またはアミノ化合物(特に油溶性の含窒素分散剤)と反応させる。この手順およびこれにより生じる誘導体は米国特許第4,246,125号に記載されており、この開示をここで引用文献として採用する。

米国特許第4,140,643号は、約10個までの炭素原子を含まず少なくとも1つのオレフィン結合を有するカルボン酸または知水物を米国特許第4,136,043号に記載の型の組成物と反応させて調製される、油溶性の窒素および硫黄を含む組成物を記載する。好ましくはカルボン酸または知水物は無水マレイン酸である。米国特許第4,136,043号と第4,140,643号の開示をここで、本発明の組成物の成分(C)として有用な物質の開示に対して、引用文献として採用する。

米国特許第4,097,387号は、ハロゲン化硫黄とオレフィンとの反応により生ずる中間体をさらにDNTDのアルカリ金属塩と反応させることにより調製されるDNTD誘導体を記載する。さらに最近、米国特許第4,487,706号は、オレフィン、二硫化炭素およびDNTDを一段階反応で反応させて調製されるDNTD

誘導体を記載している。このオレフィンは一般に約5から30個の炭素原子を含む。米国特許第4,097,387号と第4,487,706号の開示をここで、本発明の組成物の成分(C)として有用な油溶性DNTD誘導体の記述に対し、引用文献として採用する。

本発明の組成物に含まれる油溶性ジメチルサトチアジアゾール誘導体のような補助的腐食阻害剤(成分(C))の量は本組成物の凝固する使用目的により広い範囲にわたって変動するであろう。本発明の組成物が潤滑オイルの形としての潤滑剤に利用される場合、この組成物に含まれるチアジアゾール誘導体の量は、最終潤滑オイルが所望の腐食阻害性を有するに十分な量でなければならない。一般に補助的腐食阻害剤(C)の成分(A)と(B)との混合物に対する重量比は約0.001:1から約0.5:1である。

本発明の組成物はまた、組成物に付加的な望ましい性質を与えるのに有用な他の物質を含んでゐる。本発明の組成物に含まれるであろう望ましい性質を持つ物質は、例えば、灰を生じるまたは無灰型の界面活性剤および分散剤、極圧剤、抗摩耗剤、色安定剤、消泡剤などである。

本発明の1つの実施態様では、本発明の組成物は成分(A)、(B)および(C)に加えて、少なくとも1種の油溶性/界面/界面活性剤(成分(D))を含むであろう。この分散剤/界面/界面活性剤は灰を生じるもの、または無灰型のものである。

灰を生じる界面活性剤は、スルホン酸またはカルボン酸とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との油溶性の中性およ

び塩基性塩により調製される。そのような酸の最も一般に用いられる塩はナトリウム、カリウム、リチウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、およびバリウムの塩である。

用語「塩基性塩」は、金属が有機酸塩に比べて化学量論的に大量に存在する金属塩を示すのに用いられる。塩基性塩の調製に一般に使用される方法は、酸の塩化溶液を、金属酸化物、水酸化物、炭酸塩、置換炭酸塩またはスルフィドのような金属中和剤の化学量論的過剰量と、約50°Cの温度で熱し、そして得られる物質を濾過することを含む。大過剰の金属を取り込ませるために中和段階で「促進剤」を使用することは同様に行われている。促進剤として有用な化合物の例にフェノール、ナフトール、アルキルフェノール、チオフェノール、塩化アルキルフェノールおよびアルキルアルデヒドとフェノール物質との重合産物のようなフェノール物質；メタノール、2-プロパノール、オクタアルコール、セロソルブ、カルピトール、エチレングリコール、ステアリルアルコールおよびシクロヘキシルアルコールなどのアルコール；およびアニリン、フェニレンジアミン、フェノチアジン、フェニル-β-ナフタールアミンおよびβ-ナフタールアミンなどのアミンがある。特に有効な塩基性塩調製法は、酸を過剰の塩基性アルカリ土類金属中和剤および少なくとも1種のアルコール促進剤と混ぜ、この混合物を60-200°Cのような高温で炭酸塩にすることを含む。

無灰界面活性剤および無灰分散剤は、その構成により、分

散剤は懸液により酸化水素のような不揮発性物質を生じる可能性がある；しかし、それは通常金属を含まず、従って燃焼により金属含有灰を生じない、という事実にもかかわらず、そのように呼ばれている。多くの型が当該分野で既知であり、それらのいずれもが本発明の潤滑組成物に使用するのに適当である。以下はその例である：

(1) 少なくとも約34個好ましくは少なくとも約54個の炭素原子を含むカルボン酸(またはその誘導体)と、アミンのような含窒素化合物、フェノールアルアルコールのような有機ヒドロキシ化合物、および/もしくは塩基性無機物質との反応生成物。これら「カルボキシ分散剤」の例は米国特許第1,306,529号および以下の多数の米国特許に記載されている：

3,163,603	3,351,552	3,541,012
3,215,707	3,399,141	3,542,680
3,271,310	3,433,744	3,574,101
3,281,357	3,448,048	3,630,904
3,311,558	3,451,933	3,632,511
3,340,281	3,467,568	3,725,441
3,345,493	3,522,179	Re 26,433

(2) 比較的高分子量のハロゲン化脂肪族物質または脂肪族物質と、アミン好ましくはポリアルキレンポリアミンとの反応生成物。これらは「アミン分散剤」として特徴づけられ、それらの例は、例えば以下の米国特許に記載されている。

3,275,554	3,454,555
-----------	-----------

3,438,757

3,565,804

□アルキル基が少なくとも約30個の炭素原子を含むアルキルフェニールと、アルデヒド（特にホルムアルデヒド）およびアミン（特にポリアルキレンポリアミン）との反応生成物で、これは「マンニッチ分散剤」として特徴づけられるであろう。以下の米国特許に記載されている物質がその例である：

2,459,112	3,442,808	3,591,598
2,984,550	3,454,497	3,634,515
3,168,516	3,461,172	3,697,574
3,355,270	3,539,633	3,725,480
3,413,347	3,566,629	3,980,569

□カルボキシ分散剤、アミン分散剤、またはマンニッチ分散剤を、炭素、酸素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換炭素コハク酸、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物などの試薬で後処理して得られる生成物。この型の有機物質は以下の米国特許に記載されている。

3,036,003	3,282,955	3,493,520	3,639,242
3,200,107	3,366,569	3,513,093	3,649,559
3,254,025	3,379,111	3,539,633	3,657,574
3,278,550	3,442,808	3,579,450	3,703,536
3,281,428	3,455,832	3,600,372	3,708,422

□ジシメタクリレート、ビニルジシメタクリレートおよび高分子オレフィンのような極性モノマーと、極性置換基を含むモノマー。例えばミノアルキルアクリレート、アミノ

アルキルアクリルアミド、およびポリ（オキシエチレン）置換アクリレートとのインターポリマー。これらは「重合分散剤」として特徴づけられ、その例は以下の米国特許に開示されている：

3,329,658	3,666,730
3,449,250	3,687,849
3,519,565	3,702,300

上述の特許を、無灰分散剤の開示に対して、ここで引用文献として採用する。

界面活性剤／分散剤（成分D）を本発明の組成物に含む場合、成分Dの(A)と(B)との合計重量に対する重量比は約1:0.5から約1:5の範囲であろう。

成分(A)、(B)、(C)および／もしくは(D)を含有する本発明の組成物は親滑オイル組成物に有用である。本発明の組成物は直接潤滑剤に添加できる。しかし、好ましくは、それらを鉱油、ナフサ、ベンゼン、トルエンまたはキシレンなどの實質的に不活性な通常液体の有機キャリアで稀释し、添加剤濃縮物とする。通常、これらの濃縮物は、本発明の組成物を約20重量%から約30重量%の割合で含み、さらにそれに加えて、当該分野で公知の下に示す添加物の1種またはそれ以上を含有し得る。

本発明の組成物は、リンをほとんどまたは全く含まない潤滑剤、特にリン成分含量が0.1%を下まわる割合、さらに一般的には約0.08%を下まわる割合である潤滑剤の性質の改善

に特に有用である。ある例では、潤滑組成物はリンを含まないであろう。一般に、本発明の潤滑オイル組成物に存在するリンは、ジチオリン酸塩より特別には第Ⅲ族金属ジチオリン酸塩、トリアルキル亜リン酸塩のような有機亜リン酸塩などの形である。約0.1重量%を下まわる割合のリン、さらに好ましくは約0.08重量%を下まわる割合のリンを含む潤滑オイル組成物は当該分野で「低リン潤滑オイル」として知られている。このような低リン潤滑剤または無リン潤滑剤は、硫黄を付加物に対して1:1を下まわるモル比で反応させて調製される硫黄ジメチルスルホド付加物（成分B）を用いることが好ましい。

本発明の潤滑オイル組成物は、潤滑粘度を有する油をその主要成分として含有する。このような油としては、天然および合成の潤滑オイル、およびそれらの混合物を含む。

天然オイル類には、動物油および植物油（例えばカスターオイル、ラードオイル）および無機潤滑オイルが含まれる。前記無機潤滑オイルとしては、例えば液体石油オイル類およびパラフィン形、ナフテン形またはこれらが混合されたパラフィンナフテン形の、溶解処理または酸処理無機潤滑オイル類がある。石灰または真塩から誘導された、潤滑に必要な粘度を有するオイル類もまた有用である。合成潤滑オイル類は炭化水素オイル類およびハロ置換炭化水素オイル類を含む。それには例えば、重合および中間重合オレフィン類（例えば、ポリブチレン類、ポリプロピレン類、プロピレン-

イソブチレン共重合体、塩素化ポリブチレン類など）；ポリ（1-ヘキセン）類、ポリ（1-オクテン）類、ポリ（1-セン）類など、およびこれらの混合物；アルキルベンゼン類（例えば、ドデシルベンゼン類、テトラデシルベンゼン類、ジニルベンゼン類、ジ（2-エチルヘキシル）ベンゼン類など）；ポリフェニル類（例えばビフェニル類、ターフェニル類、アルキル化ポリフェニル類など）；アルキル化ジフェニルエーテル類およびアルキル化ジフェニルスルフィド類、およびこれらの誘導体、類似物および同族体など；がある。

アルキレンオキシド重合体および中間重合体そしてこれらの誘導体も公知の他のタイプの使用可能な潤滑オイル類である。これらの誘導体は、上記重合体の分子末端の水酸基がエステル化、エーテル化などにより修飾されている化合物である。これらの例としては、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合により形成されるポリオキシアルキレン重合体、これら重合体のアルキルおよびアリールエーテル類、またはこれら重合体のモノおよびポリカルボン酸エステル類であるオイル類がある。前記ポリオキシアルキレンエーテル類としては、例えば平均分子量1000のメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、分子量約500-1000のポリエチレングリコールジフェニルエーテル、分子重量約1000-1500のポリプロピレングリコールジエチルエーテルなどがある。前記ポリオキシアルキレン重合体のモノおよびポリカルボン酸エステル類としては、例えば、テトラエチレングリコールの

酢酸エステル類、混合脂肪酸 ( $C_8 \sim C_{18}$ ) エステル類、または  $C_{15}$  オキソ酸ジエステルがある。

使用せられる合成潤滑油類の他の適當な種類としては、ジアルキル酸類と窒素のアルコル類とのエステルがある。前記ジアルキル酸類としては、例へば、アフル酸、コハク酸、アルキルコハク酸類、アルキルコハク酸類、マリン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セパシン酸、アマル酸、アジピン酸、リノレイン酸二重体、マロン酸、アルキルマロン酸類、アセチルマロン酸類などがある。上記アルコルとしては、アチルアルコル、 $\alpha$ -ヒキシルアルコル、 $\beta$ -ヒキシルアルコル、2-エチルヘキシルアルコル、エチレンジグリコール、ジエチレンジグリコール、2-エチル、プロピレンジグリコールなどがある。これらのエステル類の特定例としては、アジピン酸 $\beta$ -アチル、セパシン酸 $\beta$ （2-エチルヘキシル）、アマル酸 $\beta$ -アチルヘキシル、セパシン酸 $\beta$ -ジオクチル、アゼライン酸 $\beta$ -ジオクタール、アゼライン酸 $\beta$ -ジニチル、アフル酸 $\beta$ -ジニチル、アフル酸 $\beta$ -ジニチル、セパシン酸 $\beta$ -ジニチル、リノレイン酸二重体 $\beta$ -2-エチルヘキシルエステル、複合エステル（1モルのセパシン酸と、2モルのトラウラチレンジグリコールおよび2モルの2-エチルヘキシル酸とを反応させて生成する）などがある。

合成オイル類として有用なエステル類はまた、 $C_8 \sim C_{18}$  のモノカルボン酸類と。ポリオール類およびポリオールエーテル類とから得られる化合物を包含する。前記ポリオール類お

ば、レトルト缶作から直接得られる買取油、1 次蒸馏で得られる石蜡オイル、またはエスカル工法で直接得られる、それ以上の処理を行わずに使用されるエスカルオイルは、未精製オイルである。精製オイル類は、さらに 1 またはそれ以上の工程の精製を行い、そのものが有する 1 またはそれ以上の性質を改善し得ること以外は、未精製オイルに類似する。精製の手法は工業界に多く知られており、例えば、溶剤抽出 2 次蒸馏、酸または窒素抽出、経過、洗滌などのある。再生オイル類は、精製オイル類を得るための方法と類似の方法であって、すでに使用に供した精製オイル類に適用される方法により得られる。このような再生オイル類はまた、リサイクルドオイル類またはリプロセスオイル類として知られる。これはしばしば、使用済みまたは添加物やオイルの分解生成物を除くための付加的な処理がなされている。

本発明の組成物は、本発明の溶解組成物中に、通常その特性（例えば、酸化・還元抑制剤、防腐剤及び／または塩化特性）を所定の程度に改善することには充分な量で添加される。さらに一般的に、この量は、使用される特定のオールの重量に対して約0.001から約10%である。ある溶解剤中に使用される重量は、明らかに、その組成物中の他の成分、溶解剤の溶解特性、及び使用される特定の添加物に依存する。船舶用ターボエンジンに溶解剤組成物のように特定の条件下で使用される溶解剤組成物の場合には、添加剤は、溶解剤中に溶解剤組成物の重量に対して約10重量％である。

よびポリオールエーテル類としては、例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなどがある。

ポリアルキル、ポリアリール、ポリアリロキシまたはポリ  
アルキルシロキシサンオイル類およびシリケート  
類よりなるシリコンベースのオイル類は他の有用な種類の合  
成潤滑剤を含む。これらのシリコンベースのオイル類として  
は、例えば、テトラエチルシリケート、トリラシプロピ  
ルシリケート、テトラ（2-エチルヘキシル）シリケート、  
テトラ（4-メチルヘキシル）シリケート、テトラ（D-  
tert-ブチルフェニル）シリケート、ヘキシル（4-メチル  
2-ペンチル）ジシロキサン、ポリ（メチル）シロキサ  
ン類、ポリ（メチルフェニル）シロキサン類などがある。その  
他の合成潤滑オイル類は、シリコン含有または酸体の液体エス  
テル類、テトラシロフロランの重合体類などを含む。前記  
シリコン含有する酸体のエステル類としては、例えば、トリク  
レニルエスフェート、トリオクテニルエスフェート、デカリン  
ジエスフェート、デカリンエスチルなどがある。

既述のタイプのオイル類としては、天然オイルの場合も含成オイルの場合も（およびこれらのうちの2種またはそれ以上の混合物の場合も）、未精製、精製および再生オイル類が本発明の組成物に使用される。未精製、精製および再生は、天然または合成物から精製処理を行うことなく直接得られる。例え

るいはそれを越える量で存在しうる。

より好ましい実施態様においては、潤滑オイル組成物は、潤滑に必要な粘度を有するオイル、および上記の成分(A)，

(B) および(C)を含有する。しかし、一般に成分(D)もまた潤滑剤に含まれるであろう。本発明においては、本発明の潤滑組成物中に他の添加剤を使用することも考えられる。そのような添加剤は、例えば、酸化抑制剤、流動点降下剤、極圧剤、抗摩耗剤、安定剤および情性油剤のようなのがある。

本発明の清濁剤には含まれる補助低圧剤、特にその高圧防止および酸化防止には、例えば、塩素化ワックスのような塩素化脂肪族炭化水素類：ペンタフルシルフイド、ビス（クロロペンチル）ジスルフィド、ジブチルジスルフィド、オレイン酸の硫酸化モノエステル、硫酸化モノフルエノール、硫酸化ペンテンおよび硫酸化ブテンのような有機スルフィド類および有機ポリスルフィド類がある。ジチオリチレンの第Ⅱ族金属塩には、ジシロヘキシルジチオリチレン酸亜鉛、ジノオクトルジチオリチレン酸亜鉛、ジ（ヘプタフルエニル）ジチオリチレン酸バリウム、ジニルジチオリチレン酸バリウム、および五塩化リチウムとジノオクタールアルコールおよびノルヘキシルアルコールの等モル混合液との反応により生成するジチオリチレンの亜鉛塩が含まれる。低圧化量の清濁剤オイルを処方した場合には、そのようなジチオリチレン酸塩は可能であれば除かれるべきである。

上記補助還元剤および腐食-酸化防止剤の多くはまた、硫





昭和61年9月30日



実施例Vの生成物	2.0
エチレンポリアミンとポリイソブチニル (分子量約1000) 混水コハク酸との反応生成物	4:1
塩基性石油スルホン酸マグネシウム	1.5
1, 3, 4-チアジアゾリル-2, 5-ビス- (ジエチルジチオカルバメイト)	0.1
シリコン消泡剤	0.007
上述の本発明の組成物を含む潤滑オイル組成物は、改善された腐食阻害、沈殿化、抗摩耗および極圧特性を示す。本発明の潤滑オイル組成物が実質的にリンを含まず、そして硫黄の付加物に対するモル比が1:1を下まわる硫化ジールス-アルダー付加物を含む場合、良好なニトリル密閉適合性が得られる。	

## 特許庁長官宛

## 1. 特許出願の表示

PCT/US86/00176

## 2. 発明の名称

腐食食有組成物、および該腐食食有組成物を含有する  
添加物および潤滑オイル

## 3. 特許出願人

名称 アメリカ合衆国 オハイオ 44092  
ウィクリフ、レーランド プールバード 29400

代表者 ザ ルブリゾル コーポレーション

代表者 ヒル、ジー、アール、

## 4. 代理人

住所 〒530 大阪府大阪市北区西天橋6丁目1番2号  
千代田ビル別館4階

氏名 (7828) 弁理士 山本秀隆

電話 (大阪) 06-351-1139

## 5. 補正書の提出年月日

1986年5月2日

## 6. 添付書類の目録

①補正書の翻訳文

1通



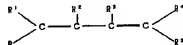
## 請求の範囲

1. (A) 次式の少なくとも1種のジチオカルバミン酸の  
少なくとも1種の金属塩:ここで、 $R_1$ と $R_2$ は各独立に炭化水素基で、 $R_1$ と $R_2$ の炭素原子  
の総数は該金属塩を油溶性にするのに十分な数である。(B) 少なくとも1種の油溶性硫化有機化合物。ここで (A)  
の (B) に対する重量比は約1:10から約50:1の範囲  
にある。および(C) ジメルカプトアジアゾールの油溶性誘導体の形の  
少なくとも1種の補助的腐食阻害剤。ここで (C) の (A)  
と (B) との混合物に対する重量比は約0.001:1から約0.5  
:1である。

を含有する油溶性組成物。

2. 前記 $R_1$ と $R_2$ が少なくとも2炭素原子を含むアルキル基  
であり、そして前記金属塩 (A) の金属が多価金属である請  
求の範囲第1項に記載の組成物。3. 前記硫化有機化合物 (B) が硫黄オレフィンである請  
求の範囲第5項に記載の組成物。4. 前記硫化オレフィンが少なくとも1種のジエノフィ  
ールと少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとの硫化ジールス  
-アルダー付加物であり、そして該ジエノフィールが $\alpha$ 、 $\beta$   
-エチレン不飽和脂肪族カルボン酸エステル、カルボン酸ア  
ミド、ハライド、ニトリル、アルデヒド、ケトン、またはそ

れらの混合物を含有する請求の範囲第3項に記載の組成物。

5. 前記脂肪族共役ジエンが次式に相当する請求の範囲第  
4項に記載の組成物:ここで  $R^1$ から $R^5$ は水素、アルキル、ハロ、アルコキシ、ア  
ルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、シアノ、アミノ、  
アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニルおよび置換フ  
ェニル基から成る群から独立に選択され、該置換フェニル基  
では、 $R^4$ から $R^5$ に相当する1から3個の置換基がフェニル基  
に置換されており、又は  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^5$ は上に示された  
もので、 $R^4$ と $R^5$ はアルケニル基であって共同して環状ジエン  
を形成する。6. 前記ジエノフィールが、少なくとも1個、しかし2個  
を越えない-C(=O)OR。基を含む該基の $R$ が約40炭素原子まで  
の飽和脂肪族アルコールの残基であることによりさらに特徴  
づけられる請求の範囲第4項に記載の組成物。7. 前記ジエンが1, 3-ブタジエンである請求の範囲第  
5項に記載の組成物。8. 前記ジエノフィールがアクリル酸またはメタクリル酸  
のエステルである請求の範囲第5項に記載の組成物。

9. さらに (D) 油溶性分散剤／界面活性剤を含有し、(D) の (A) と (B) との合計重量に対する重量比が約 1 : 0.5 から約 1 : 5 の範囲である請求の範囲第 1 項に記載の組成物。

10. 実質的に不活性で通常液体の溶解剤を含み、そして前出の請求範囲のいずれかの組成物を約 20 から約 90 重量 % の割合で含有する添加剤組成物。

11. 潤滑粘度を有するオイルを主成分として、少量の特性改善剤の油溶性組成物を含有する潤滑オイル組成物であって、該油溶性組成物が、

(A) 次式のジチオカルバミン酸の金属塩：



ここで R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> は炭素原子の総数が該金属塩を油溶性にするような数である各独立した炭化水素基である。

(B) 油溶性硫化有機化合物。ここで (A) と (B) の重量比は約 1 : 10 から約 50 : 1 である。および

(C) ジアルカトチアアゾールの油溶性誘導体の形の補助的腐食阻害剤。ここで (C) の (A) と (B) との混合物に対する重量比は約 0.001 : 1 から約 0.5 : 1 である。

を含有し、潤滑オイル組成物が約 0.1 重量 % を下まわるリンを含む組成物。

12. さらに (D) 油溶性分散剤／界面活性剤を含有し、(D) の (A) と (B) との合計重量に対する重量比が約 1 : 0.5 から約 1 : 5 の範囲である請求の範囲第 1 項に記載の潤滑オイル組成物。

滑オイル組成物。

13. 前記リンがジチオリン酸塩の形で存在する請求の範囲第 11 項に記載の潤滑オイル組成物。

14. 前記潤滑オイル組成物が実質的にリンを含まない請求の範囲第 12 項に記載の潤滑オイル組成物。

15. 前記 (B) が炭質とディールス・アルダー付加物との約 0.5 : 1 から約 10 : 1 のモル比での反応生成物である請求の範囲第 14 項に記載の潤滑オイル組成物。

以上

# 国 際 特 許 公 報

A. DISCOVERIES OR INVENTIONS TO WHICH THE PATENT IS GRANTED	
1. Title of Invention: <b>IMPROVED METHOD FOR THE PRODUCTION OF SULFONATED POLYMER</b>	
2. Inventor: <b>C. H. M. 135/00 // C. H. M. 135/00; 135/02; 135/18; 135/34</b>	
3. Date of Filing: <b>135/00</b>	
4. Date of Publication: <b>135/00</b>	
5. Date of Grant: <b>135/00</b>	
6. Date of Renewal: <b>135/00</b>	
7. Date of Termination: <b>135/00</b>	
8. Date of Revocation: <b>135/00</b>	
9. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
10. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
11. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
12. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
13. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
14. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
15. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
16. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
17. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
18. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
19. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
20. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
21. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
22. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
23. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
24. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
25. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
26. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
27. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
28. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
29. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
30. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
31. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
32. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
33. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
34. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
35. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
36. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
37. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
38. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
39. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
40. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
41. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
42. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
43. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
44. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
45. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
46. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
47. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
48. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
49. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
50. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
51. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
52. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
53. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
54. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
55. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
56. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
57. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
58. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
59. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
60. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
61. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
62. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
63. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
64. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
65. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
66. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
67. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
68. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
69. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
70. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
71. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
72. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
73. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
74. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
75. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
76. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
77. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
78. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
79. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
80. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
81. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
82. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
83. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
84. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
85. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
86. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
87. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
88. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
89. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
90. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
91. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
92. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
93. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
94. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
95. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
96. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
97. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
98. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
99. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
100. Date of Opposition: <b>135/00</b>	

A. DISCOVERIES OR INVENTIONS TO WHICH THE PATENT IS GRANTED	
1. Title of Invention: <b>IMPROVED METHOD FOR THE PRODUCTION OF SULFONATED POLYMER</b>	
2. Inventor: <b>C. H. M. 135/00 // C. H. M. 135/00; 135/02; 135/18; 135/34</b>	
3. Date of Filing: <b>135/00</b>	
4. Date of Publication: <b>135/00</b>	
5. Date of Grant: <b>135/00</b>	
6. Date of Renewal: <b>135/00</b>	
7. Date of Termination: <b>135/00</b>	
8. Date of Revocation: <b>135/00</b>	
9. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
10. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
11. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
12. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
13. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
14. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
15. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
16. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
17. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
18. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
19. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
20. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
21. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
22. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
23. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
24. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
25. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
26. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
27. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
28. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
29. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
30. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
31. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
32. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
33. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
34. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
35. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
36. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
37. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
38. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
39. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
40. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
41. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
42. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
43. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
44. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
45. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
46. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
47. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
48. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
49. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
50. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
51. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
52. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
53. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
54. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
55. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
56. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
57. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
58. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
59. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
60. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
61. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
62. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
63. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
64. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
65. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
66. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
67. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
68. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
69. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
70. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
71. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
72. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
73. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
74. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
75. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
76. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
77. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
78. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
79. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
80. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
81. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
82. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
83. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
84. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
85. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
86. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
87. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
88. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
89. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
90. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
91. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
92. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
93. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
94. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
95. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
96. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
97. Date of Opposition: <b>135/00</b>	
98. Date of Re-examination: <b>135/00</b>	
99. Date of Appeal: <b>135/00</b>	
100. Date of Opposition: <b>135/00</b>	

## ADDENDUM TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/JP 84/00178 (SA 11073)

This addendum lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 09/04/86.

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 2835561		SE-A- 538200	
		GB-A- 767736	
		FR-A- 1110778	
		DE-A- 1013420	
		US-C- 109463	
US-A- 3998013		None	
US-A- 2382536		None	
US-A- 3625366	04/01/71	US-F- 27331	11/04/72
		GB-A- 1185759	24/06/70
		FR-A- 1360270	17/03/69
		DE-A-C 1643402	08/04/71
		US-A- 3448435	09/03/70
EP-A- 0041397	18/12/81	US-A- 4580436	04/02/83
		US-A- 4580436	23/11/82
FR-A- 2237957	14/02/75	US-A-C 2434687	06/09/76
		GB-A- 7097174	08/03/75
		US-A- 4423887	06/09/76
		US-A- 4136043	23/03/79
		CA-A- 1511885	17/11/78
		JP-A- 53070407	11/08/75
		US-A- 4140413	25/05/78
US-A- 4191859	04/03/80	US-A- 4139348	10/10/78
		US-A- 4119580	10/10/78
FR-A- 2385429	21/04/78	DE-A-C 2742338	20/03/78
		US-A- 4147840	03/06/79
		JP-A- 53032810	13/03/78
		GB-A- 1800167	06/02/80
		CA-A- 1076085	25/03/80
		SE-A- 7710703	11/03/78
		SE-B- 442094	09/09/85

For more details about this addendum:  
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

## 第1頁の続き

④Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

// C 10 M 159/12		2115-4H
(C 10 M 135/00		
135:02		
135:20		
135:18		
(C 10 M 135:36)		
141/10		
135:02		2115-4H
135:20		
135:18		
135:36		
(C 10 M 137:10)		A-2115-4H
159/12		
127:02		6692-4H
129:70		6692-4H
(C 10 N 129:35)		
10:04		8217-4H
30:06		
30:10		
30:12		

④発明者 デービス、カーク エマソン アメリカ合衆国 オハイオ 44143, ユークリッド, アバーディーン  
ドライブ 2105

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**